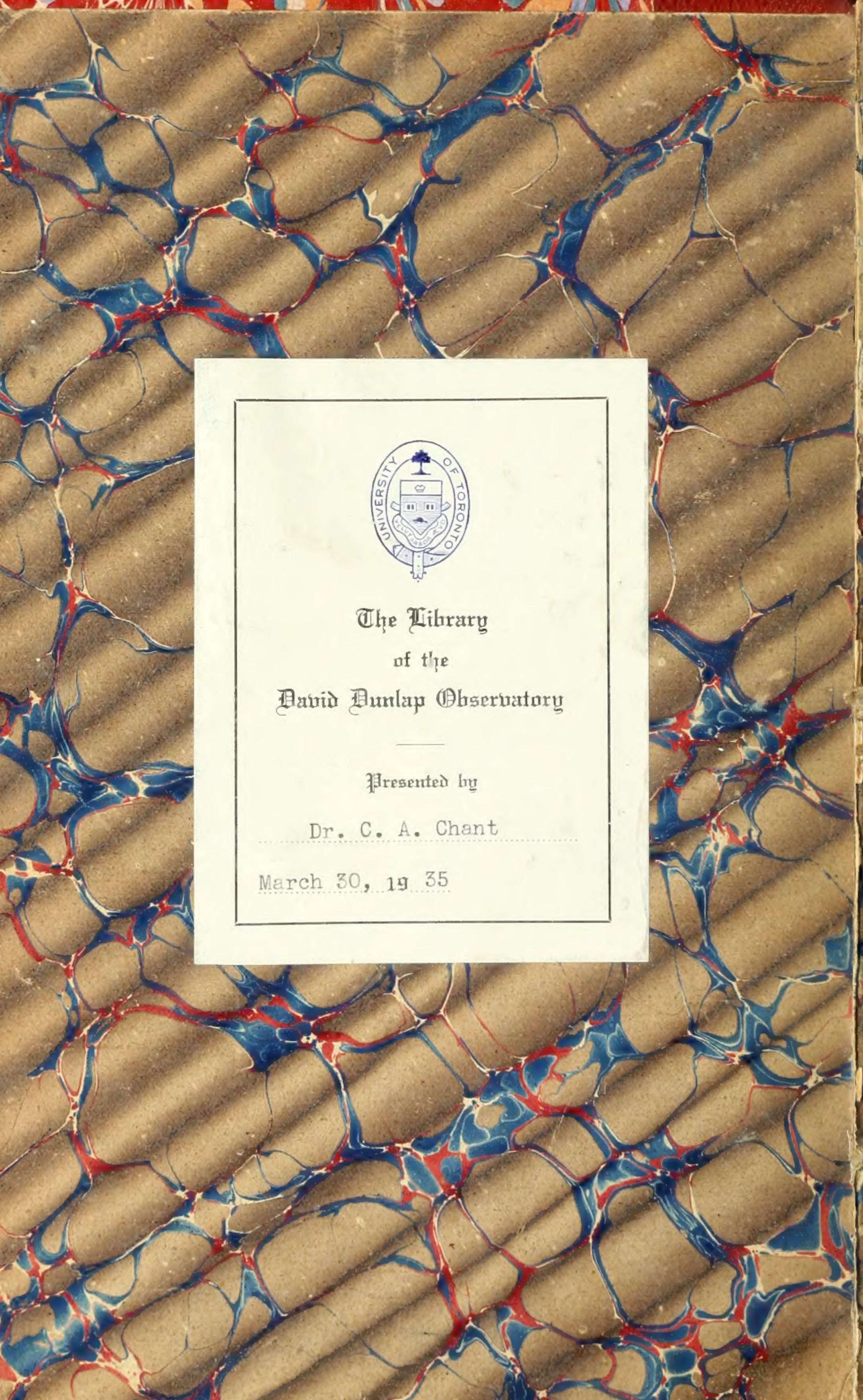
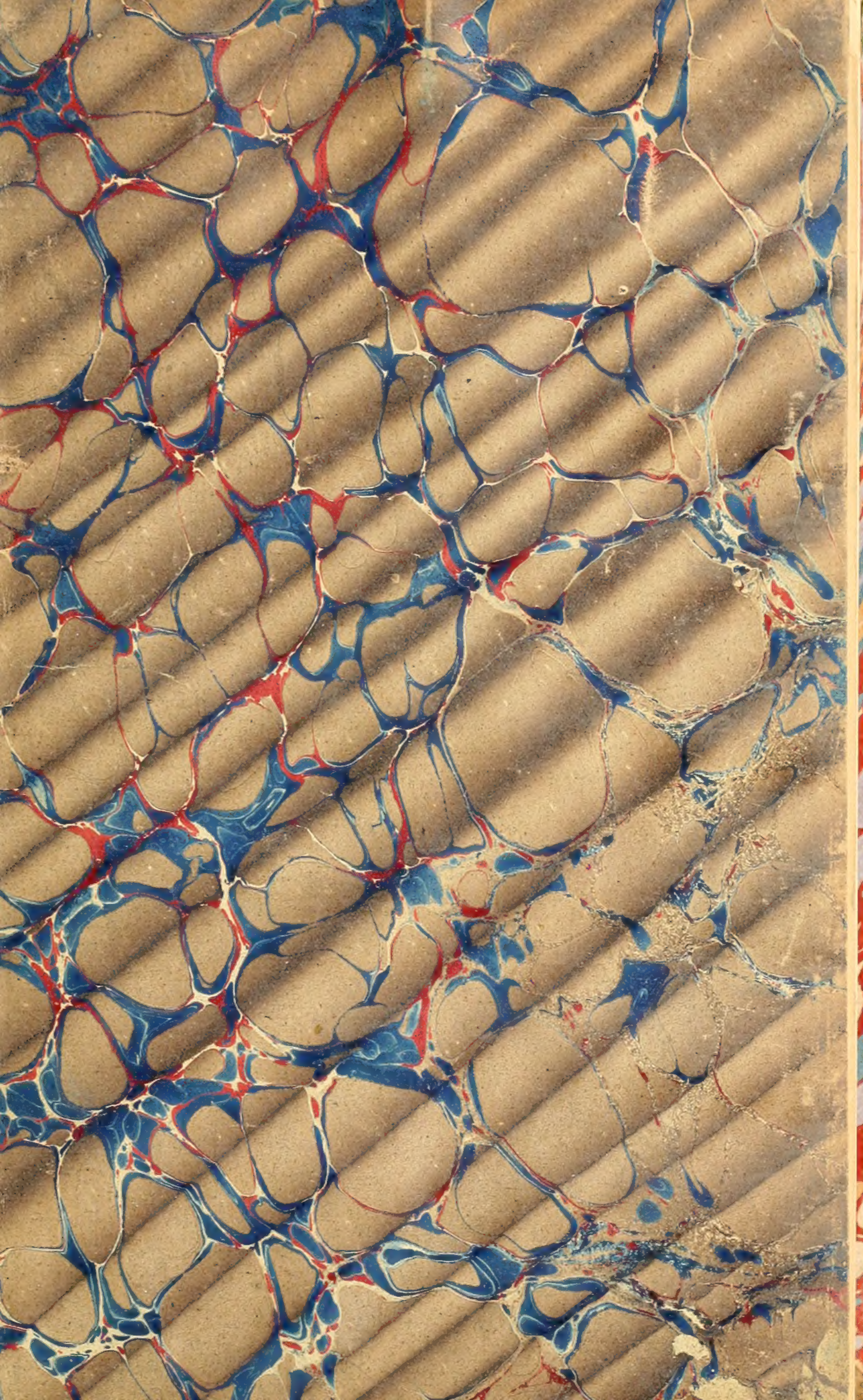



UNIVERSITY OF TORONTO
VELUT ARBOR AEVO
The Library
of the
David Dunlap Observatory
Presented by
Dr. C. A. Chant
March 30, 19 35





COURS

DE

PHYSIQUE GÉNÉRALE

COURS
DE
PHYSIQUE GÉNÉRALE

A L'USAGE DES CANDIDATS

AU CERTIFICAT DE PHYSIQUE GÉNÉRALE, AU DIPLÔME D'INGÉNIEUR-ÉLECTRICIEN
ET A L'AGRÉGATION DES SCIENCES PHYSIQUES

Leçons professées
A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

PAR

H. OLLIVIER

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'UNIVERSITÉ DE LILLE

TOME SECOND
THERMODYNAMIQUE ET ÉTUDE DE L'ÉNERGIE RAYONNANTE

Avec 112 figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1913



AVERTISSEMENT

Cet ouvrage est la reproduction d'un cours de Licence fait en 1910-1911 et 1911-1912 à la Faculté des sciences de l'Université de Lille. Sont retranchées seulement de la rédaction complète du cours les questions du programme du baccalauréat, les démonstrations reprises sous plusieurs formes et la description minutieuse des expériences exécutées pendant les leçons avec les beaux appareils que M. le Doyen Damien a réunis à l'Institut de physique de la Faculté.

Les trois tomes dont il se compose forment chacun un tout complet; ils ne sont pas la suite l'un de l'autre ; ils correspondent à trois enseignements menés de front, s'appuient les uns sur les autres et doivent être lus parallèlement.

Ce livre ne renferme pas d'historique, ni de bibliographie ; on n'y trouvera ni la description des anciens appareils ni le récit détaillé des expériences n'ayant plus qu'un intérêt historique. Sa lecture ne peut dispenser ceux qui ne sont pas des débutants de la lecture des mémoires ni de celle des beaux et savants traités de Bouasse, de Chwolson, pour ne citer que les plus récents. Il s'adresse à des élèves sortant du lycée, ne connaissant en physique que le programme du baccalauréat et un peu du programme de spéciales, *qui ont appris un peu de calcul différentiel et intégral et un peu de mécanique* et qui se préparent soit au certificat de physique générale, soit au deuxième examen des ingénieurs-électriciens, soit à l'agréga-

tion des sciences physiques. Quelques-unes des conférences faites aux candidats à l'agrégation sont intercalées à leur place naturelle entre les diverses questions du cours de licence. Ont été également intercalées dans le texte les solutions des problèmes proposés en 1911-1912 aux étudiants de la Faculté et les programmes de celles des manipulations de la même année qui ne figuraient pas dans le *Traité de manipulations* de MM. Damien et Paillot.

Le tome I, consacré à l'étude de la gravitation, de l'électricité et du magnétisme, est précédé d'un chapitre sur les unités et suivi de l'étude des symétries.

Le tome II, qui se trouve être publié le premier, comprend l'étude de la thermodynamique et de l'énérgie rayonnante. La description des phénomènes électro et magnéto-optiques et un chapitre d'astronomie physique ont trouvé place, à côté de l'étude des radiations, dans la seconde partie de ce tome

Le tome III a pour objet l'étude des vibrations, l'acoustique, l'optique et l'électro-optique.

PREMIÈRE PARTIE

THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE PREMIER

PRÉLIMINAIRES

Les premiers chapitres de la thermodynamique ont pour objet l'étude des transformations de la chaleur en travail et inversement. Il est nécessaire avant d'aborder cette étude de rappeler quelques formules de mécanique.

Force-vive. — Considérons d'abord un point matériel de masse m, dont les coordonnées (1) x, y, z sont fonction du temps t, soit v sa vitesse ; sa ***force-vive*** (2) est :

$$w = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \right].$$

Cette expression a les dimensions d'un travail ; en unités C. G. S., elle est mesurée en ergs. On l'appelle encore *énergie cinétique* du point **matériel.**

(1) Par rapport à un système fixe d'axes rectangulaires.

(2) Nous appellerons toujours *force-vive* l'expression $\frac{1}{2} mv^2$. Cette même expression est quelquefois appelée « puissance-vive » dans les anciens ouvrages. Aujourd'hui encore, beaucoup d'auteurs appellent force-vive le produit mv^2.

Soient X, Y, Z, les projections sur les axes de la résultante de toutes les forces appliquées au point, on a :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X \; ; \; m \frac{d^2y}{dt^2} = Y \; ; \; m \frac{d^2z}{dt^2} = Z.$$

Dans le temps dt, w varie de dw ; la force F exécute le travail $d\mathcal{T}$. En différentiant l'expression de w, nous avons :

$$dw = m\left[\frac{d^2x}{dt^2}dx + \frac{d^2y}{dt^2}dy + \frac{d^2z}{dt^2}dz\right] = Xdx + Ydy + Zdz = d\mathcal{T}.$$

Intégrons de l'époque 0, où la force-vive était w_0 à l'époque 1 où elle est w_1 : l'accroissement $w_1 - w_0$ de la force-vive est égal au travail exécuté pendant ce temps par la résultante F. Il est encore égal à la somme des travaux exécutés pendant ce même temps par toutes les forces appliquées au point matériel.

Dans le cas d'un système de points matériels, on peut écrire pour chaque point l'équation des forces-vives et ajouter les équations obtenues.

Considérons donc un système quelconque placé dans un milieu.

Deux espèces de forces sont appliquées aux points matériels qui constituent le système :

1° Des forces *extérieures* exercées par le milieu ;

2° Des forces *intérieures* s'exerçant entre les points du système ; les forces intérieures sont deux à deux égales et directement opposées.

On appelle *énergie cinétique* ou *force-vive* du système à un instant donné la somme $W = \Sigma \frac{1}{2} mv^2$ (m, masse d'un point ; v, sa vitesse).

W est toujours positive ou nulle.

Le système passe d'un certain état 0 pour lequel sa force-vive était W_0 à un état 1, pour lequel sa force-vive est W_1.

Les forces extérieures exécutent pendant ce temps un travail $\mathcal{T}_e$, et les forces intérieures un travail $\mathcal{T}_i$.

Le principe des forces-vives est exprimé par l'équation absolument générale :

$$W_1 - W_0 = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_i$$

Désignons $-\mathcal{T}_e$ par τ ; τ est le *travail extérieur accompli par le système contre le milieu*.

et l'équation des forces-vives s'écrit :

$$\tau + W_1 - W_0 = \mathcal{T}_i \qquad \textit{équation (1), générale.}$$

Cas particuliers. — 1° Les vitesses des points du système sont assez petites pour que l'énergie cinétique puisse être considérée comme négligeable ; l'équation (1) devient :

$$\tau = \mathcal{T}_i \qquad (2)$$

2° Si l'état 1 est parfaitement identique à l'état 0, on dit que le système a subi une série de transformations constituant un *cycle fermé*. Alors $W_1 = W_0$ et l'équation (1) devient

$$\tau = \mathcal{T}_i \qquad (2) \qquad \begin{cases} \textit{cycle fermé} \\ \textit{ou vitesses très faibles.} \end{cases}$$

5. Il se peut que les forces intérieures dérivent d'un potentiel φ. C'est le cas où l'on peut faire correspondre à tout état du système une valeur déterminée d'une fonction φ dont la variation $\varphi_1 - \varphi_0$ entre les états 0 et 1 représente le travail $\mathcal{T}_i$ des forces intérieures :

$$\varphi_1 - \varphi_0 = \mathcal{T}_i.$$

Quels que soient les états intermédiaires entre 0 et 1, $\mathcal{T}_i$ a donc toujours la même valeur qui ne dépend que des états 0 et 1.

On a dans ce cas :

$$W_1 - W_0 = \varphi_1 - \varphi_0 + \mathcal{T}_e,$$
$$(W_1 - \varphi_1) - (W_0 - \varphi_0) = \mathcal{T}_e.$$

Considérons le cas le plus simple, où il n'y a pas de phénomènes accessoires, effets thermiques ou électriques.

La fonction $-\varphi$ est, à une constante près, l'*énergie potentielle* du système ; la somme $W - \varphi$ de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle est l'*énergie mécanique totale*.

La variation de l'énergie mécanique totale entre les états 0 et 1 est égale à $\mathcal{T}_e$; et si $\mathcal{T}_e$ est nul, l'énergie mécanique totale est constante : c'est ce qui arrive notamment dans le cas d'un système *isolé*.

Exemple. — Soit le système formé par la Terre et un projectile voisin de sa surface ; il n'y a pas de force extérieure. On peut supposer $g = C^{te}$. En prenant un axe des z dirigé vers le haut, la force appliquée au projectile est $Z = -mg$ et si la cote du point passe de z_0 à z_1, le travail est $-mg(z_1 - z_0)$. Le travail de la force égale appliquée à la Terre est négligeable. La fonction φ est ici $-mgz + C^{te}$, et l'on arrive à l'équation bien connue : $\frac{1}{2}mv^2 + mgz = \text{constante}$.

Pendant le mouvement du projectile, la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle reste constante : quand le projectile s'élève, sa vitesse et sa force vive diminuent et son énergie potentielle s'accroît ; et inversement.

Cas où $W_1 = W_0$. — Dans ce cas, la variation de l'énergie potentielle est égale à $\mathcal{T}_e$. Considérons par exemple un corps soulevé du niveau 0 au niveau 1 plus élevé, et inversement, ses vitesses au départ et à l'arrivée étant toujours nulles.

1° Quand un opérateur élève le corps, supposé ainsi, du niveau 0 au niveau 1, l'énergie potentielle du corps s'accroît d'une quantité égale au travail $\mathcal{T}_e$ fourni par l'opérateur ;

2° Quand le corps revient du niveau 1 au niveau 0, il est capable d'effectuer un travail mécanique égal à $\mathcal{T}_e$ (par exemple, il peut au moyen d'une poulie remonter un poids).

On peut dire que le travail $\mathcal{T}_e$ avait été emmagasiné par l'opérateur dans le corps : d'où le nom d'énergie potentielle donné à la fonction $-\Omega$.

Énergie potentielle d'un ressort tendu. — Nous négligerons la force-vive du ressort. Nous dirons que l'énergie potentielle du ressort est nulle quand le ressort est complètement détendu. — 1° Un opérateur qui tend le ressort dépense pour cela un travail $\mathcal{T}_e$; l'énergie potentielle du ressort est devenue $\mathcal{T}_e$; 2° le ressort se détend ; il peut soit exécuter un travail mécanique égal à $\mathcal{T}_e$ (avec vitesses finales nulles), soit lancer un projectile, auquel il communique alors une énergie cinétique égale à $\mathcal{T}_e$.

Evaluation du travail extérieur exécuté τ dans le cas particulier où le système est un corps de volume v plongé dans un milieu qui exerce sur sa surface une pression uniforme de p dynes par cm², partout normale à la surface. — Nous supposons qu'il n'y a pas d'autres forces extérieures.

Si le volume du corps augmente de dv, le travail extérieur accompli est $d\tau = pdv$ (3).

Soit ds un élément de la surface du corps (fig. 1) de centre A, An la normale dirigée vers l'extérieur du corps. Sur l'élément ds est appliquée la *force extérieure* $df = -pds$, normale à la surface et dirigée vers l'intérieur du corps, d'où le signe —. Le point A se déplace infiniment peu et vient en A'; l'angle $nAA' = \alpha$. Tout l'élément ds subit la translation AA'. Ce volume balayé par cet élément est $AA'.ds.\cos\alpha$.

Le travail de la force df est $-p.ds.AA'\cos\alpha$; c'est le produit de $-p$ par le volume balayé par l'élément ds.

La somme des travaux des forces appliquées à tous les éléments de la surface est donc le produit de $(-p)$ par l'augmentation dv du volume du corps : $d\mathcal{T}_e = -pdv$.

Le travail extérieur accompli par le corps pour repousser le milieu est donc $d\tau = pdv$.

Représentation graphique dite de Clapeyron (fig. 2). — Il se peut que le volume v du corps considéré et la pression p soient des fonctions connues du temps. Si l'on prend deux axes rectangulaires Ov, Op l'état du corps à l'époque t est représenté par un point M d'abscisse v et d'ordonnée p.

Quand le temps augmente, le point M décrit dans un *sens bien défini* une courbe C ; si le corps finit par revenir à son état initial, la courbe C est fermée (cycle fermé) et embrasse une certaine aire.

Si le volume s'accroît d'une petite quantité positive AB, le travail extérieur exécuté $d\tau$ est représenté par l'aire $AMNB = pdv$.

Si le volume s'accroît d'une quantité négative AB, le travail exécuté $d\tau$ est égal à l'aire AMNB prise avec le signe —.

Le travail τ exécuté entre deux époques t_0 et t_1 est égal à l'aire comprise entre la courbe C, l'axe Ov et les ordonnées des points M_0 et M_1 correspondant à l'état initial et à l'état final ; cette aire est prise avec le signe + si le volume a été constamment en croissant et avec le signe — si le volume a été constamment en diminuant. Si le volume a d'abord augmenté puis a diminué, on prendra avec le signe + l'aire correspondante à la première partie de l'opération et avec le signe — l'aire correspondante à la deuxième.

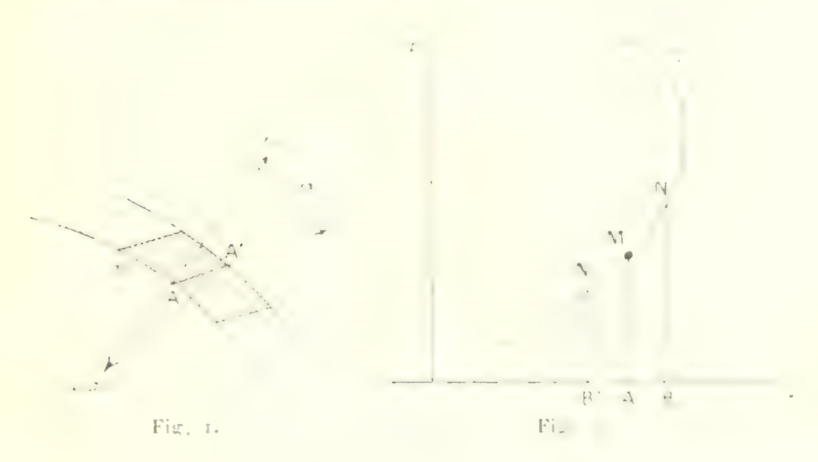


Fig. 1. Fig. 2.

Si le corps a décrit un cycle fermé, le travail accompli τ pendant ce cycle est égal à l'aire du cycle prise avec le signe + si le cycle est parcouru dans le sens dextrorsum (sens de rotation de Op vers Ov) et avec le signe — dans le cas contraire.

Remarque au sujet de τ. — Le travail extérieur τ n'est pas forcément du travail industriellement utilisable ou du travail dépensé. Donnons un exemple.

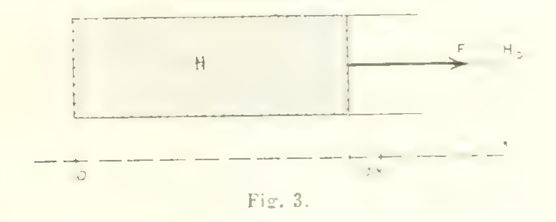


Fig. 3.

Considérons un gaz enfermé dans un corps de pompe muni d'un piston

d'aire S (fig. 3). Sa pression est H. La pression atmosphérique qui s'exerce sur la face externe du piston est invariable et égale à H_0.

La force résultante F exercée sur le piston est $(H - H_0)S$ (comptée positivement vers l'extérieur du corps de pompe).

Si le piston s'avance de dx, le volume du gaz s'accroît de $dv = S dx$, la force F exécute un travail $S(H - H_0)dx = (H - H_0)dv$.

Si le volume varie de v_1 à v_2, le travail total exécuté par la force F est :

$$\mathfrak{T}' = \int_{v_1}^{v_2} H dv - \int_{v_1}^{v_2} H_0 dv = \int_{v_1}^{v_2} H dv - H_0(v_2 - v_1).$$

H est fonction de v et l'on peut faire une représentation graphique analogue à la précédente. En particulier si la pression finale est la pression atmosphérique H_0, le travail total exécuté par la force F est représenté par l'aire A_1A_2B (A_1 et A_2 sont les points figuratifs des états 1 et 2).

Ce travail $\mathfrak{T}'$ peut être recueilli. La tige du piston commande des outils qu'elle oblige à se déplacer et qui exercent sur elle une force F' opposée à F : nous supposerons que cette force est extrêmement peu inférieure à F à tout moment ; la pression du gaz, qui est HS, ne dépasse que de très peu la somme de la pression atmosphérique H_0S et de la force F' ; le piston ne se déplace que très lentement. Les forces extérieures ont pour somme $H_0S + F'$ et le travail τ exécuté contre elles est :

$$\int_{v_1}^{v_2} H dv = \text{aire } A_1A_2C_1C_2.$$

Ce travail est plus grand que le travail utilisable $\mathfrak{T}'$.

Exemple numérique. — Enfermons dans le corps de pompe considéré 1 gramme d'hydrogène *maintenu à la température de 0°*.



Fig. 4

Son volume, sous la pression atmosphérique normale $H_0 = \frac{76}{75} \cdot 10^6$ C. G. S., est $v_1 = 11^l,15 = 1,115 \cdot 10^4$ cm³. Il suit la loi de Mariotte

État initial . [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] atmosphérique.

[illegible] seulement.

[illegible] travail extérieur τ ou le travail utilisable $\mathcal{T}'$. C'est là le principe de l'*in-* [illegible]



Fig. [illegible]

Supposons que la tige du piston de l'appareil précédent porte une feuille de papier *(a)* qu'elle déplace par conséquent de quantités proportionnelles [illegible]

[illegible]

Une tige mn perpendiculaire à la tige du piston est fixée à un petit piston n dont le corps de pompe est relié au grand corps de pompe : cette tige mn est fixée à un ressort à boudin (ou peson) qui équilibre la différence des pressions du gaz et de l'atmosphère sur le piston n. Les déplacements du point m sont égaux à $(H - H_0)$ multiplié par une constante connue. On fixe en m un stylographe qui inscrit sur la feuille a le cycle $(H - H_0 ; v)$. On mesure l'aire de la courbe tracée pour un cycle fermé : pour avoir le travail exécuté pendant le cycle, il suffit de multiplier cette aire par un coefficient connu.

On emploie pour mesurer la puissance des machines à vapeur des appareils basés sur ce principe et de formes très variées. La feuille a, enroulée sur un cylindre, n'est commandée qu'indirectement par la tige du piston, etc.— Quand la machine tourne vite (plus de 8 tours par seconde) l'inertie des pièces de l'indicateur et le frottement de la vapeur dans les tuyaux déforme tellement le cycle que l'indicateur est inutilisable. On peut alors employer des méthodes stroboscopiques :

Soit T la période du mouvement, que nous supposons bien constante. Si l'on ne relie l'indicateur à la machine qu'une fois par cycle, toujours au même moment du cycle et pendant un temps très court, le point indiqué sur la feuille de papier sera toujours le même. Si maintenant on relie l'indicateur à la machine à des époques 0, $T + \varepsilon$, $T + 2\varepsilon$, $T + 3\varepsilon$, ε étant très petit, l'indicateur saisit successivement les divers états successifs du cycle et dessine le cycle avec la lenteur que l'on veut.

On emploie aussi des procédés optiques : la vapeur agit sur une membrane élastique munie d'une biellette, dont le déplacement est à tout instant proportionnel à $H - H_0$. — Un petit miroir concave reçoit deux déplacements angulaires : l'un horizontal, imposé par le piston ; l'autre vertical, imposé par la biellette. Le miroir donne d'un point lumineux une image qui se déplace sur un verre dépoli ; cette image a pour abscisse v et pour ordonnée $H - H_0$; elle décrit un cycle dont l'aire multipliée par un facteur connu mesure le travail exécuté.

CHAPITRE II

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I. — PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE

Considérons un système quelconque placé dans un milieu et subissant une série de transformations qui le ramènent à son état initial. Le travail total τ exécuté par le système contre le milieu, ou *travail extérieur exécuté*, a été défini ci-dessus. Pendant le cycle fermé considéré le système a reçu du milieu extérieur une quantité de chaleur q, nommée *chaleur absorbée*. q est évalué en calories.

Si en réalité le corps a cédé de la chaleur au milieu, on dit que la chaleur absorbée q est négative.

Supposons que les seuls phénomènes accomplis soient des variations de force-vive, l'exécution de travaux mécaniques, l'absorption de certaines quantités de chaleur. Nous distinguerons deux cas :

Premier cas. — Le cycle est parfaitement fermé ; l'état final est absolument identique à l'état initial ; en particulier la force-vive totale du système a repris sa valeur initiale.

Dans ce cas, *le rapport* $\frac{\tau}{q} = E$ *du travail extérieur à la quantité de chaleur absorbée est une constante* nommée équivalent mécanique de la calorie.

En unités C. G. S., $E = 4{,}18 \cdot 10^{7}$ ergs par calorie $= 4^{\text{joules}},18$ par calorie.

Avec les anciennes unités : $E = 425$ kilogrammètres par grande calorie (1.000 calories).

Deuxième cas. — L'état final du système est identique à l'état initial, sauf en ce qui concerne la force-vive totale, qui a passé de la valeur W_0 à la valeur W_1. On convient de dire encore que le cycle est fermé.

Dans ce cas, *le rapport* $\frac{\tau + W_1 - W_0}{q} = E$ *est une constante, qui est la même* que dans le premier cas.

Le produit Eq s'appelle équivalent mécanique de la quantité de chaleur q.

On peut remarquer que dans les deux cas envisagés ci-dessus, ce produit Eq est égal au travail τ, exécuté par les forces intérieures pendant le cycle fermé considéré.

Tel est le principe de Mayer ou principe de l'équivalence. — Ce principe est purement expérimental. Il est d'autant mieux vérifié par l'expérience que les mesures sont faites avec plus de précision.

Exemples de vérifications qualitatives de ce principe. — Une machine à vapeur fournit du travail ($\tau > o$), elle emprunte à son foyer plus de chaleur qu'elle n'en rend à son condenseur ($q > o$).

Si nous frottons ensemble deux corps dans un calorimètre, nous dépensons du travail ($\tau < o$) ; le calorimètre s'échauffe ; si, pour fermer le cycle, nous laissons le calorimètre se refroidir, il cède de la chaleur au milieu extérieur ($q < o$). — q est proportionnel à τ. (« Le frottement dégage de la chaleur »).

Soit un volant lancé possédant la force-vive W_0 ; au moyen d'un frein appliqué sur l'axe ou sur la jante, arrêtons le volant ; considérons le système volant-frein ; il n'y a pas de forces extérieures $\tau = o$; la force-vive finale W_1 est nulle ; $\tau = W_1 - W_0 = -W_0$; le système s'est échauffé ; si nous le laissons se refroidir il revient (à la force-vive près) à son état initial en cédant de la chaleur au milieu ($q < o$) ; q est proportionnel à W_0. (« La force-vive s'est transformée en chaleur »).

Vérifications quantitatives et mesure de E. — Les expériences de Joule et de Hirn, décrites dans tous les traités élémentaires, constituent une vérification excellente, dans des cas très variés, du principe de l'équivalence. — De nombreuses mesures de E ont été effectuées depuis trente ans. Les résultats sont très concordants.

En appelant calorie la quantité de chaleur nécessaire pour porter 1 gr. d'eau de 15° à 16° centigrades (échelle normale), on trouve comme résultat de mesures exécutées par des méthodes extrêmement différentes :

$$E = 4^{\text{joules}},187 \text{ par calorie, au millième près probablement.}$$

On peut dire que la *chaleur spécifique de l'eau* de 15° à 16° a pour équivalent mécanique $4^{\text{joules}},187$, ou même est $4^{\text{joules}},187$.

Note. — La chaleur spécifique de l'eau de $t°$ à $(t+1)°$ n'est pas constante et décroît légèrement quand t augmente. Exprimée en calories,

[illegible] par définition, [illegible]

La discussion des nombreuses expériences qui ont conduit à ce résultat serait trop longue. Voir notamment le Rapport de Ames au Congrès des physiciens (1900). Bornons-nous à quelques descriptions sommaires.

Principe de la méthode dite du frein hydraulique (Voir ci-dessous *Manipulation*). — Le frein hydraulique employé par de nombreux auteurs pour la mesure de E comprend :

1° Un calorimètre plein d'eau et garni de palettes destinées à gêner le mouvement de l'eau ; il est muni d'un thermomètre sensible. Il peut tourner autour d'un axe généralement vertical ; il repose sur un pivot ou bien il est porté par un fil de torsion ;

2° Une pièce A munie d'un axe, garnie d'ailettes et qu'on fait tourner, avec une vitesse angulaire réglable et facile à mesurer exactement, dans l'intérieur du calorimètre. Par suite du frottement de l'eau, le calorimètre tend à être entraîné dans le même sens que A.

3° Un dispositif destiné à exercer sur le calorimètre un couple connu Γ équilibrant exactement celui qui est produit par la rotation de A : par exemple deux fils parallèles tendus par des poids égaux.

On règle la vitesse angulaire ω de façon à réaliser l'équilibre ; le couple des forces de frottement est alors égal à Γ ; le travail exécuté par le moteur est $\omega\Gamma$. Si A fait N tours, le travail exécuté par le moteur est $\mathcal{G} = 2\pi N\Gamma$. [illegible] $= 2\pi N\Gamma$. Le calorimètre s'est échauffé de θ degrés. Soit M la capacité calorifique totale de l'eau et du métal échauffés ; la quantité de chaleur produite est $M\theta$. Pour ramener l'appareil à son état initial, laissons le calorimètre se refroidir par rayonnement ; aucun nouveau travail n'est exécuté ; la quantité de chaleur *absorbée* est $-M\theta$. On a donc :

$$E = \frac{-2\pi N\Gamma}{-M\theta} = \frac{2\pi N\Gamma}{M\theta}.$$

Cette méthode a d'abord été employée par Joule (1878).

Le calorimètre employé contenait 5 litres d'eau ; l'élévation de température θ était 2°,8. Le résultat a été 4,177 joules par calorie, soit à $\frac{1}{400}$ près le chiffre actuellement adopté.

Rowland (1879) a fait trente séries de mesures au moyen d'un appareil plus grand que celui de Joule. Il y avait 8 l,4 d'eau dans le calorimètre. La vitesse de rotation était 1,4 tours par seconde. La température s'élevait de 0°6 par minute ; elle était mesurée par plusieurs thermomètres comparés avec les thermomètres à gaz. L'élévation totale de [illegible]

trop forte pour que les corrections de rayonnement puissent être parfaites. L'incertitude était de l'ordre de $\frac{1}{500}$.

Reynolds et Moorby ont envoyé dans un grand frein hydraulique mû par un moteur de puissance mesurée (environ 100 chevaux) un courant d'eau réglable ; l'eau entrait à 0° et sortait à 100° ; on mesurait le débit (qui a atteint 240 litres par heure), d'où la quantité de chaleur produite par seconde. Le résultat a été 4,183 joules par calorie.

Miculescu a employé un calorimètre d'axe horizontal et porté par des couteaux de balance. Le couple Γ exercé par la rotation des palettes dans l'eau était équilibré par le moment mgl d'un poids de masse m agissant à l'extrémité d'une tige horizontale de longueur l fixée au calorimètre. Un courant d'eau de débit mesuré traversait le calorimètre. La différence des températures (2°) à l'entrée et à la sortie était mesurée par une pince thermo-électrique. Résultat : $E = 4,185$.

Méthodes électriques. — Le travail $\mathcal{T}_e$ peut être dépensé dans le calorimètre sous forme électrique. — On immerge dans le calorimètre un conducteur de résistance R, on fait passer pendant t secondes un courant d'intensité i ; soit $x = Ri$ la différence de potentiel aux bornes du conducteur ; on a :

$$\mathcal{T}_e = xit = i^2Rt = \frac{x^2t}{R}.$$

$\mathcal{T}_e$ est mesurable à moins d'un millième près. — Soit $q = M\theta$ la quantité de chaleur produite ; $E = \frac{\mathcal{T}_e}{q}$. Cette méthode se prête très bien (Barnes) à la mesure de la chaleur spécifique de l'eau de $t°$ à $t + 1°$.

Griffiths mesurait x, R, t et θ en agitant très vivement l'eau de son calorimètre. L'élévation de température résultant de cette agitation était soigneusement mesurée dans une seconde expérience.

Schuster et Gannon mesuraient x et la quantité d'électricité it au moyen d'un voltamètre à argent, ce qui ne comporte pas une précision supérieure à $\frac{1}{500}$.

Callendar et Barnes se sont servis d'un calorimètre vacuum pour éviter tout rayonnement ; un courant d'eau de débit mesuré (q cm³ par seconde) parcourait le calorimètre, soit θ la différence de température mesurée avec soin entre l'entrée et la sortie de l'eau $E = \frac{xi}{q\theta}$.

Autres méthodes. — Un grand nombre de méthodes moins précises mais de principes très variés ont toutes conduit à la même valeur de E.

On peut déduire la valeur de E des données numériques sur les gaz parfaits, comme nous le verrons plus loin.

On peut, comme l'a fait Violle, faire tourner un disque de cuivre dans un

champ magnétique ; le couple Γ qui pendant la rotation est facilement mesurable ; des courants induits sillonnent le cuivre et l'échauffent d'une quantité mesurable ; soit q la quantité de chaleur produite pendant N tours. $E = \frac{2\pi N\Gamma}{q}$. Cette méthode a été reprise par d'Arsonval, Bouty, etc.

Citons encore divers appareils basés sur l'échauffement du mercure quand il tombe d'une extrémité à l'autre d'un tube qu'on retourne, etc.

Manipulation. — *Frein hydraulique. — Mesure de l'équivalent mécanique de la calorie. — Mesure d'une puissance* (fig. 6).

Dans un calorimètre plein d'eau tourne un axe muni d'ailettes, mû par une dynamo ; cet axe tourne sur une pointe intérieure au calorimètre.

Le calorimètre porte sur la pointe P et est maintenu vertical à l'aide de la bague Q ; l'axe tourne à frottement très doux dans la bague fixe Q.

Deux fils horizontaux fixés à la paroi du calorimètre passent sur deux poulies et soutiennent chacun un poids de 300 grammes. On peut faire passer dans la dynamo un courant d'intensité réglable de façon qu'il y ait équilibre entre le couple Γ des forces de frottement dans le calorimètre et le couple exercé par les deux fils tendus.

Le calorimètre tourne alors au hasard dans un sens ou dans l'autre et va d'un de ses butoirs à l'autre.

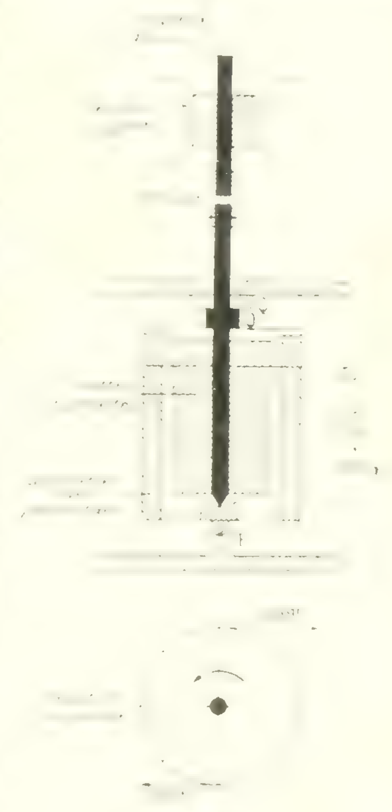


Fig. 6.

Diamètre du calorimètre : 10cm,37.

Moment du couple des fils tendus

$$\Gamma = 300 \times 981 \times 10{,}37 = 3{,}05.10^6 \text{ C.G.S.}$$
$$2\pi\Gamma = 1{,}92.10^7 \text{ C.G.S.}$$

Travail exécuté : $1{,}92.10^7$ ergs par tour ou 1joule,92 par tour.

Masse du calorimètre avec son axe et ses palettes : 1.151gr,5.

Chaleur spécifique du laiton : 0,094

Masse en eau du calorimètre : $1.131,5 \times 0,094 = 106$.

Manipulation. — Verser dans le calorimètre 1 litre d'eau. Boucher soigneusement. Ne pas enfoncer le thermomètre, que les palettes briseraient.

Lire le compteur de tours.

Lire le thermomètre de minute en minute. Quand sa marche est très régulière, noter la température à 0°,01 près, lancer le chronomètre et faire passer le courant dans la dynamo. Agir sur les rhéostats pour obtenir l'équilibre du calorimètre. Au bout de 5 minutes environ, couper le courant, arrêter le chronomètre, lire le thermomètre à 0°,01 près, lire le nombre marqué au compte-tours.

Soient N le nombre de tours, t secondes la durée, θ l'élévation de température du calorimètre.

Travail dépensé sous forme de chaleur : $N \times 1,92 \times 10^7$ ergs.

Quantité de chaleur produite : $(1000 + 106)\,\theta$ (à corriger du refroidissement).

Equivalent mécanique de la calorie :

$$E = \frac{N \times 1,92 \times 10^7}{1106\,\theta} = \underbrace{1,736 \times 10^4 \times \frac{N}{\theta}}_{\text{ergs par calorie}} = \underbrace{1,736 \times 10^{-3} \times \frac{N}{\theta}}_{\text{joules par calorie}}$$

Puissance de la dynamo (en watts) :

$$W = \frac{N}{t} \times 1,92$$

Résultats. — Cet appareil donne, sans précautions spéciales, la valeur de E à moins d'un centième près. $W = 48$ watts.

II. — PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL

Considérons un système quelconque placé dans un milieu et subissant une série de transformations qui l'amènent d'un état initial 0 à un état final 1. Le travail extérieur exécuté par le système est τ ; la quantité de chaleur absorbée par le système est q.

Supposons d'abord que les seuls phénomènes accomplis soient l'exécution du travail τ et l'absorption de la chaleur q. Supposons négligeable à tout instant la force-vive.

Il n'y a pas en général équivalence entre τ et q, car le cycle n'est pas fermé.

Loi. — *La valeur de $Eq - \tau$ ne dépend que de l'état initial 0 et de l'état final 1. Elle est la même, quelle que soit la série des transformations qui ont amené le corps de l'état 0 à l'état 1.*

Il existe donc une certaine fonction U définie à une constante près

dont la valeur est fixe pour chacun des états du corps, et dont la variation entre les états 0 et 1 est égale à $Eq - \tau$.

$$U_1 - U_0 = Eq - \tau \quad \text{(Formule de sir William Thomson).}$$

C'est là encore un principe purement expérimental. Dans beaucoup de cas, ce principe n'est autre que le principe de l'équivalence mis sous une autre forme.

Imaginons que le système puisse passer de l'état o à l'état 1 de p façons différentes, par les séries de transformations s_1, s_2, s_3... s_n... s_p, et puisse revenir de l'état 1 à l'état o par une série s' de transformations.

Le cycle $s_n + s'$ est un cycle fermé, auquel s'applique le principe de l'équivalence.

Pendant la série s_n, le corps a exécuté le travail τ_n et reçu la chaleur q_n. — Pendant la série s' le corps a exécuté le travail τ' et reçu la chaleur q' :

$$E(q_n + q') = \tau_n + \tau'$$

$$Eq_n - \tau_n = -(Eq' - \tau')$$

La valeur de $Eq_n - \tau_n$ est donc la même pour toutes les séries s_1, s_2, s_3... s_p.

Si la série s' n'existe pas, le raisonnement précédent est en défaut. Le principe est néanmoins vérifié par l'expérience.

Remarque. — Le principe de l'équivalence n'est qu'une conséquence du principe de l'état initial et de l'état final. — En effet, si les états 0 et 1 sont identiques, $U_1 - U_0 = 0$, et l'on a : $Eq = \tau$.

La fonction U, *définie à une constante près*, se nomme *énergie interne* du système. — Elle dépend de toutes les variables qui définissent l'état du corps ; ce nombre de variables peut être infini ; le cas le plus intéressant est celui où il n'y a que deux variables indépendantes.

Si l'on considère un certain état (o) du système comme un état d'origine pour lequel on pose *arbitrairement* $U_0 = 0$, la fonction U est complètement définie comme une fonction des variables dont dépend le corps.

S'il n'y a qu'une seule variable indépendante, la température, par exemple, U est uniquement fonction de la température.

Si l'état du corps est fixé par deux variables indépendantes x et y (par exemple la température et la pression), U est une fonction $f(x, y)$ qui admet par rapport à x et y des dérivées partielles $\frac{\partial U}{\partial x}$ et $\frac{\partial U}{\partial y}$, fonc-

tions elles aussi de x et de y. Si les variables varient respectivement de dx et dy, U varie de $dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy$.

Le système exécute alors le travail $d\tau$, absorbe la chaleur dq ; et l'on a :

$Edq - d\tau = dU = Adx + Bdy$; A et B étant fonctions de x et y

On a :
$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x},$$

car chacune de ces expressions est égale à $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$.

Dans le cas où l'état du corps est fixé par deux variables x et y, la différentielle $dU = Adx + Bdy$ de l'énergie interne est une différentielle totale exacte, et le premier principe de la thermodynamique s'exprime par la relation :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}.$$

Cas de trois variables indépendantes x, y, z. — La différentielle de l'énergie $U = f(x, y, z)$ est de la forme :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz$$

ou :
$$dU = Adx + Bdy + Cdz = Edq - d\tau$$

dU est une différentielle exacte, ce qui s'exprime par les *trois* relations :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}; \quad \frac{\partial B}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial y}; \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial A}{\partial z};$$

Remarque. — Il peut arriver que la transformation se réduise à un simple échauffement ou refroidissement du corps, le travail extérieur τ étant nul ; l'énergie interne s'appelle alors, si l'on veut, *énergie calorifique*. Ainsi, quand un corps rayonne de la chaleur sans exécuter aucun travail, son *énergie interne* baisse ($q < 0$) ; on dit qu'il rayonne de l'énergie sous forme de chaleur.

Inversement, quand un faisceau de radiations infra-rouges ou visibles tombe sur un corps noirci et l'échauffe, l'*énergie interne* de ce corps augmente ($q > 0$ et $\tau = 0$) ; on dit que de l'énergie a été reçue par le corps et a été transformée en chaleur, ou pour abréger, que le corps a reçu de l'énergie calorifique.

Remarque de Thomson. — C'est à Sir William Thomson que l'on doit la définition précise de l'énergie interne.

Thomson, ayant défini par la formule $U_1 - U_0 = Eq - \tau$ la variation d'énergie interne d'un système, a fait remarquer que nous ne pouvons pas mesurer l'énergie interne elle-même, mais seulement ses variations.

La différentielle dU est connue, mais la fonction U n'est connue qu'à une constante près. Nous n'avons aucun moyen de calculer cette constante, qui pourrait même être infinie sans que les conclusions de la thermodynamique soient changées.

Ainsi, la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau qui fond, s'échauffe ou se vaporise est mesurable. L'énergie emmagasinée en tout dans ce gramme d'eau est inconnue.

D'après des hypothèses déjà anciennes, la chaleur serait de nature cinétique ; les molécules d'un corps sont animées de mouvements incessants et désordonnés dont l'*énergie mécanique totale* est très grande. Si l'on donne au corps de la chaleur, on augmente la vivacité de ces mouvements ; l'énergie interne augmente.

Quand deux corps mous se choquent et que la force-vive se convertit en chaleur, c'est-à-dire quand l'énergie cinétique disparaît en donnant lieu à une augmentation de l'énergie interne, les mouvements des molécules des corps sont augmentés. « Les forces-vives ne sont pas détruites, dit Leibnitz, mais dissipées parmi les parties menues ».

Dans l'intérieur même des atomes on imagine que des mouvements très rapides s'accomplissent perpétuellement ; chaque atome renfermerait sous forme équivalente à la forme cinétique une provision d'énergie. L'énergie totale ainsi emmagasinée dans un gramme de matière serait énorme.

Cas où le travail extérieur τ est nul. Thermochimie. — Lorsque le système n'est le siège d'aucun phénomène électrique et lorsqu'il est enfermé dans un vase indéformable, le travail extérieur τ est nul, et la variation d'énergie interne du système est égale à Eq. C'est, par exemple, ce qui arrive lorsque des réactions chimiques se produisent dans une bombe calorimétrique de Berthelot. C'est encore ce qui arrive en général dans les réactions chimiques entre solides et liquides lorsque le volume ne varie pas trop. Le produit Eq porte le nom d'*énergie chimique* mise en jeu dans la réaction (1).

1. Ce produit Eq, mesurable au moyen de la bombe de Berthelot, mesure l'énergie chimique mise en jeu par la réaction ; *en général*, le milieu extérieur la reçoit sous forme de chaleur (on recueille q calories) ; mais dans les piles, cette énergie apparaît presque toute sous une forme supérieure : l'énergie électrique.

L'application des principes ci-dessus conduit aux deux premières lois de la thermochimie :

I. L'équivalent mécanique de la chaleur absorbée par une réaction endothermique mesure l'augmentation de l'énergie interne du système.

L'équivalent mécanique de la chaleur dégagée par une réaction exothermique mesure la diminution de l'énergie interne du système.

II. Quand un système de corps simples ou composés peut passer d'un état initial 0 à un état final 1 par plusieurs séries différentes d'états intermédiaires, sans exécuter de travail mécanique ou électrique, la quantité de chaleur absorbée (ou dégagée) ne dépend que des états 0 et 1. — Elle ne dépend ni de la nature, ni de l'ordre dans lequel s'effectuent les réactions chimiques ou les transformations physiques qui font passer le système de l'état 0 à l'état 1.

Les vérifications précises de cette dernière loi sont innombrables.

Cas où la force-vive varie. — Soit un système partant d'un état initial où sa force-vive était W_0 et arrivant à un état final où sa force-vive est W_1 ; le système a absorbé la quantité de chaleur q et exécuté le travail extérieur τ.

La quantité $\Delta = Eq - \tau - W_1 + W_0$ n'est pas nulle en général, car le cycle n'est pas fermé ; mais la valeur de Δ ne dépend que des états 0 et 1 et non des états intermédiaires. Il existe donc une fonction U dont la valeur est fixée pour chacun des états du corps et dont la variation entre les états 0 et 1 est égale à Δ :

$$U_1 - U_0 = Eq - \tau - W_1 + W_0.$$

Cette fonction U n'est déterminée qu'à une constante près. Si dans un certain état on a arbitrairement fixé à zéro sa valeur, U devient une fonction bien définie des variables dont dépend le système. U est l'énergie interne.

La somme $U + W$ de l'énergie interne et de l'énergie cinétique peut s'appeler énergie totale ; on a :

$$(U_1 + W_1) - (U_0 + W_0) = Eq - \tau$$

s'il ne s'accomplit pas d'autres phénomènes que ceux énumérés ci-dessus.

Cas d'un système isolé. — Si le système est *isolé*, c'est-à-dire séparé du milieu par une paroi inébranlable et imperméable à la chaleur, τ et q sont nuls. La somme $U + W$ est constante.

« *L'énergie totale d'un système isolé reste constante* ».

On peut dire encore dans le cas où les variations de force vive sont négligeables :

Le milieu dans lequel est plongé le système S est lui-même un système S' que nous supposerons isolé du reste de l'univers. Quand S absorbe q, c'est S' qui a fourni cette quantité de chaleur q ; on peut dire que S' a absorbé $-q$. Quand S exécute contre S' le travail extérieur τ, réciproquement S' exécute le travail extérieur $-\tau$. L'énergie interne de S a augmenté de $Eq - \tau$, celle de S' a augmenté de $-Eq + \tau$. L'énergie interne du système isolé S + S' n'a pas changé.

Energie mise en jeu par les courants électriques continus. — Cette question est traitée dans le cours d'électricité ; nous rappelons seulement ici quelques formules simples.

Considérons un conducteur métallique de résistance R ohms et parcouru par un courant continu d'intensité i ampères. La différence de potentiel entre la borne d'entrée et la borne de sortie du courant est x volts. Trois cas principaux se présentent : 1° le conducteur est un simple fil qui n'est le siège d'aucun autre phénomène que l'effet Joule ; 2° le conducteur est un moteur ; 3° le conducteur est un générateur.

Nous supposerons l'appareil plongé dans un milieu à température constante, dans lequel s'écoule la chaleur de Joule. Ce milieu reçoit du conducteur de la chaleur et du travail.

Dans tous les cas, en t secondes :

1° L'*énergie totale* perdue par le conducteur et égale à l'accroissement d'énergie interne du milieu extérieur est (xit) joules ;

2° De ce total, la fraction (Ri^2t) joules est sous forme de chaleur ; autrement dit, le conducteur est le siège d'un dégagement de chaleur de $\left(\frac{1}{E} Ri^2t\right)$ calories (effet Joule) où $E = 4,18$.

Premier cas. — Le conducteur n'est ni moteur ni générateur :

$$xit = Ri^2t \text{ ; d'où } x = Ri \text{ (formule d'Ohm).}$$

L'énergie électrique est alors transformée intégralement en chaleur.

2° *Cas du moteur.* — Le moteur exécute par seconde le travail $(e'i)$ joules, travail mécanique entièrement utilisable ; on a :

$$xit = e'it + Ri^2t \text{ ; d'où } x = e' + Ri$$

e' est la *force contre-électromotrice* du moteur.

On peut réduire autant qu'on le veut la perte Ri^2t ; on peut dire que l'*énergie électrique* xit est de même espèce, de même « qualité », qu'un travail mécanique. Elle peut être convertie en travail mécani-

que avec une perte aussi faible qu'on le désire. — Le produit xit remplace τ dans les formules de la thermodynamique quand les résistances sont négligeables.

3° *Cas du générateur.* — Pour actionner le générateur, on dépense par seconde le *travail mécanique* $-ei$ joules.

On peut dire que le générateur exécute le travail extérieur $-eit$ en t secondes ; on a donc :

$$xit = -eit + Ri^2t ;$$

e est la *force électromotrice* ; $x = Ri - e$ est généralement négatif.

Comme dans le cas précédent, on voit que si les résistances sont négligeables, l'*énergie électrique* xit est un véritable travail mécanique.

L'énergie cinétique, l'énergie potentielle mécanique, le travail mécanique, l'énergie électrique mise en jeu par les courants dans des conducteurs sans résistance constituent des *formes supérieures* de l'énergie (Brunhes) transformables les unes dans les autres sans aucune perte, entièrement *utilisables*.

Toutes entrent, si l'on veut, au même titre, dans le terme τ de l'énergie interne.

III. — PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

L'énoncé obtenu au paragraphe précédent : « L'énergie d'un système isolé est constante » a été établi par l'expérience non seulement dans le cas où les transformations subies par le système ne mettent en jeu que de la chaleur et du travail, mais encore dans beaucoup d'autres cas. — L'énergie totale devient, à mesure que les phénomènes sont d'espèces plus nombreuses, la somme d'un nombre de plus en plus grand de termes.

Limitons-nous au cas où il se produit dans le système en outre des phénomènes envisagés ci-dessus un champ électrostatique et un champ magnétique.

Si au centre d'un élément de volume dv le champ électrostatique est F (u. e. s.), l'énergie électrostatique localisée dans cet élément est $\frac{KF^2}{8\pi}dv$ ergs (K, pouvoir inducteur spécifique) et l'énergie électrostatique totale est :

$$W = \iiint \frac{KF^2}{8\pi}\,dv$$

somme étendue à tous les diélectriques du système.

De même, si le champ magnétique est H (u. é. m.) au centre d'un élément dv dont la perméabilité magnétique est μ, l'énergie magnétique localisée dans l'élément est en ergs : $\frac{\mu H^2}{8\pi} dv$ et l'énergie magnétique totale est :

$$W'' = \int\int\int \frac{\mu H^2}{8\pi} dv$$

somme étendue à tous les corps du système.

Le système passant de l'état 0 à l'état 1, la différence

$$Eq - \tau = (W_1 - W_0) + (W'_1 - W'_0) + (W''_1 - W''_0) + U_1 - U_0$$

ne dépend que des états 0 et 1. U est l'énergie interne, la somme $U + W + W' + W''$ est l'énergie totale. La variation de l'énergie totale depuis l'état 0 jusqu'à l'état 1 est égale à $Eq - \tau$.

Si le système est *isolé*, $q = 0$, $\tau = 0$, l'énergie totale est constante.

Remarques. — Supposons $\tau = 0$, et $q > 0$: le système absorbe de la chaleur. Si la force-vive, le champ électrique, le champ magnétique restent constants, la chaleur q sert uniquement à augmenter l'énergie interne U.

Si U, W, W'' ne varient pas, l'équivalent mécanique de la chaleur absorbée q est égale à l'augmentation d'énergie électrostatique ; on dit que l'énergie cédée au système sous forme de chaleur a été employée à créer ce champ électrostatique, etc.

De même supposons $q = 0$ et $\tau < 0$: le système exécute un travail négatif, c'est-à-dire que nous dépensons du travail dans ce système ; l'énergie reçue par le système peut suivant les cas être convertie en chaleur par frottement (augmentation de U), être convertie en énergie magnétique (augmentation du champ magnétique en tout point, d'où augmentation de W''), etc.

IV. — TRANSFORMATIONS DE L'ÉNERGIE. — CAS D'UN SYSTÈME ISOLÉ. EXEMPLES

1. Dans un système isolé, l'énergie cinétique peut se transformer en augmentant l'énergie interne U. C'est ce qui arrive quand un frein arrête un volant ; le système s'échauffe ; son énergie interne s'augmente de la perte de force-vive.

2. Réciproquement, une diminution de l'énergie interne peut provoquer un accroissement de force-vive : c'est ce qui arrive dans l'explosion de la poudre, par exemple. — De même, la combustion du charbon dans le foyer d'une machine à vapeur est accompagnée d'une baisse de l'énergie interne du système charbon + air ; à cette baisse

d'énergie correspond une augmentation de force-vive des pièces mobiles ; puis, lorsque le régime permanent est atteint, à l'exécution de certains travaux.

3. Considérons un système isolé formé par une certaine masse d'air et une machine à vapeur actionnant une dynamo en court-circuit sur une bobine. La baisse d'énergie interne du système charbon — oxygène qui se transforme en gaz carbonique est d'abord répartie en quatre fractions : l'une est employée à augmenter la force-vive des pièces mobiles ; la seconde (très petite) à augmenter l'énergie électrostatique, puisque le champ F, proportionnel au courant, augmente progressivement d'intensité ; la troisième, à augmenter l'énergie magnétique ; la quatrième à augmenter inutilement l'énergie interne du condenseur, des pièces qui frottent les unes sur les autres, et des fils conducteurs.

Lorsque les vitesses sont devenues constantes, W, W', W'' ne varient plus. Le courant dégage de la chaleur dans les fils qu'il parcourt (effet Joule) ; cette chaleur, plus celle qui est dégagée par les frottements et celle qui est versée au condenseur, est équivalente à la baisse d'énergie interne du système charbon — oxygène qui brûle pendant le même temps.

Nous reviendrons sur ces considérations après avoir étudié le principe de Carnot et défini l'énergie *utilisable*, qu'il faut soigneusement distinguer de l'énergie totale.

CHAPITRE III

APPLICATIONS DIVERSES DU PREMIER PRINCIPE

I. — TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES

Considérons d'abord un corps fluide plongé dans un milieu et en équilibre avec lui. Tous les points du corps et du milieu sont à une même température t_0. Sur toute la surface de séparation, le corps exerce la pression normale p_0 et le milieu une pression égale et directement opposée. Cet état d'équilibre est représenté dans le plan *vop* par le point A_0.

Augmentons de quantités extrêmement petites $\delta_0 t$ et $\delta_0 p$ la température et la pression du milieu ; le corps se met lentement en équilibre avec le milieu en absorbant la quantité de chaleur $\delta_0 q$ et en exécutant le travail $\delta_0 \tau = p_0 \delta_0 v$; le point figuratif devient A_1.

Augmentons encore de $\delta_1 t$ et de $\delta_1 p$ la température et la pression du milieu ; le corps arrive lentement à un nouvel état A_2. — Recommençons un très grand nombre de fois les mêmes opérations ; le corps arrive dans l'état A_{n-2}, puis dans l'état A_{n-1}, et enfin dans l'état A_n.

Revenons maintenant à l'état A_0 en passant par tous les états intermédiaires précédents : A_{n-1}, A_{n-2}, ..., A_2, A_1 ; pour cela diminuons chaque fois t et p des quantités mêmes dont nous les avions augmentées dans la première série de transformations.

Le point figuratif retourne en A_0 après avoir parcouru avec une grande lenteur l'arc $A_n A_{n-1} \ldots A_0$ ou plutôt un arc extrêmement rapproché du premier arc décrit.

L'aire du cycle fermé ainsi décrit tend vers zéro si tous les δt et tous les δp sont infiniment petits.

La première série de transformations $A_0, A_1, A_2, \ldots, A_{n-2}, A_{n-1}, A_n$

tend vers une série D de transformations dans lesquelles le corps est toujours en équilibre avec le milieu, à des infiniment petits près.

La seconde série A_n, A_{n-1}, ..., A_0 tend vers une série I qui ramène le corps à son état initial.

L'aire du cycle DI est nulle ; le travail τ accompli pendant le cycle fermé est nul ; cette aire étant équivalente à la chaleur absorbée q, celle-ci est nulle.

La quantité de chaleur absorbée pendant la série D est donc égale et de signe contraire à celle qui est absorbée pendant la série I.

Les transformations D et I sont appelées *transformations réversibles*, inverses l'une de l'autre. — Elles ne s'accomplissent qu'avec une lenteur théoriquement infinie. Pratiquement les δt et les δp étant finis, les transformations se font avec une vitesse finie ; et elles sont aussi voisines que l'on veut de leurs limites D et I qui sont parfaitement réversibles.

Remarque. — Si, au cours d'une transformation, le corps n'est pas en équilibre avec le milieu, la transformation n'est pas réversible. Si, par exemple, la pression du corps est inférieure à celle du milieu, le corps est toujours comprimé, soit qu'on augmente, soit qu'on diminue de δp la pression du milieu.

En général, deux séries D et I de transformations sont deux séries *réversibles* inverses l'une de l'autre lorsque la transformation D ayant amené le corps de l'état A_0 à l'état A_n en passant par les états A_0, A_1, A_2..., A_{n-1}, A_n, la transformation I le ramène à l'état A_0 en passant par les mêmes états A_n, A_{n-1}..., A_2, A_1, A_0. Tout ce que nous avons dit au sujet d'un fluide s'applique au cas général.

Exemples de transformations réversibles. — 1. Compression et détente d'un gaz à température constante (compression et détente *isothermes*).

2. Compression et détente d'un gaz enfermé dans un corps de pompe imperméable à la chaleur. La chaleur absorbée q est nulle pour toute transformation (transformations *adiabatiques*).

3. Liquéfaction et vaporisation ; fusion et solidification.

II — CAS OU LE SYSTÈME DÉPEND DE TROIS VARIABLES p, v, t RELIÉES PAR UNE ÉQUATION $f(p, v, t) = 0$

C'est le cas dont on s'occupe le plus fréquemment en thermodynamique. On considère un système *fluide de masse 1 gramme* ; soit t

sa température que l'on suppose uniforme. Soit p la *pression extérieure* que le milieu exerce sur le corps. Le volume v du corps est l'inverse de la densité (1). On suppose toujours que le travail extérieur $d\tau$ exécuté par le corps a pour expression pdv.

On considère le cas où p, v, t sont reliés par une équation $f(p, v, t) = 0$. Cette équation, dans le cas où le système ne comprend qu'un seul corps défini au point de vue chimique, s'appelle équation caractéristique. C'est l'équation d'une surface dite *surface caractéristique*.

Exemple. — Si le corps est un gaz parfait, l'équation caractéristique est

$$pv = p_0v_0\left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

(v_0, volume sous la pression p_0 et à 0° centigrade).

Il n'y a donc en réalité que deux variables indépendantes ; on prend soit t et p ; soit t et v ; soit p et v.

1° *Variables t et p*. — Le volume est fonction de t et de p et admet par rapport à ces deux variables des dérivées partielles $\frac{\partial v}{\partial t}$, $\frac{\partial v}{\partial p}$. Il n'y a pas de dérivée de t par rapport à p, ni de p par rapport à t. — Si les variables varient de dt et de dp, v varie de $dv = \frac{\partial v}{\partial t}dt + \frac{\partial v}{\partial p}dp$.

Si la pression est maintenue constante, le volume varie seulement en fonction de la température (dilatation sous pression constante). — $\frac{\partial v}{\partial t}$ est le coefficient de dilatation vrai de 1 gr. du corps ; il dépend de t et aussi de la valeur de la pression constante.

Exemple de calcul numérique. — Les volumes occupés par 1 gramme d'eau liquide sous la pression normale sont en millimètres cubes :

à 0°	1000,127	à 4°	1000	à 18°	1001,374
à 0°,1	1000,120	à 4° ± 0°,1	1000	à 18°,1	1001,393

Confondons la dérivée $\frac{dv}{dt}$ avec le quotient $\frac{\Delta v}{\Delta t}$; de 0° à 0°,1, $\Delta t = 0°,1$; $\Delta v = -7 \cdot 10^{-3}$ [illegible] ; $\frac{\Delta v}{\Delta t} = -7 \cdot 10^{-2}$ [illegible]. On prendra donc, à 0°, $\frac{\partial v}{\partial t} = -7$ [illegible] ; à 4°, $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$; à 18°, $\frac{\partial v}{\partial t} = +19$ [illegible].

Pour les gaz, il est d'usage d'appeler coefficient de dilatation sous pression constante p la quantité

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial t}.$$

(1) Si le système ne comprend qu'une phase.

Si au contraire la température ne varie pas, v n'est fonction que de p, le corps subit une *compression isotherme*. Le coefficient de compressibilité vrai par gramme est $\frac{\partial v}{\partial p}$; il est négatif. Il est d'usage d'appeler *coefficient de compressibilité isotherme* la quantité positive $-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = \chi$. Ce coefficient est égal à $\frac{1}{p}$ pour un gaz parfait. — En unités C. G. S., $\chi = 4,8.10^{-11}$ pour l'eau à 18^{0} sous la pression normale, $\chi = 3,9.10^{-12}$ pour le mercure.

2° *Variables* t *et* v. — La pression est fonction de t et de v et admet par rapport à ces variables des dérivées partielles $\frac{\partial p}{\partial t}$, $\frac{\partial p}{\partial v}$, elles aussi fonction de t et de v. — Il n'y a pas de dérivée de t par rapport à v, ni de v par rapport à t. Si les variables varient de dt et dv, la pression varie de $dp = \frac{\partial p}{\partial t}dt + \frac{\partial p}{\partial v}dv$.

Si le volume est maintenu constant, la pression varie seulement en fonction de la température (accroissement de pression sous volume constant).

Pour les gaz, il est d'usage d'appeler coefficient d'augmentation de pression sous volume constant v la quantité

$$\beta = \frac{1}{p_0}\frac{\partial p}{\partial t}.$$

Pour les gaz parfaits, $\alpha = \beta = \frac{1}{273}$.

Si la température est maintenue constante, p n'est fonction que de v, le corps subit la compression isotherme dont nous avons parlé ci-dessus ; $\frac{\partial p}{\partial v}$ est l'inverse de $\frac{\partial v}{\partial p}$, qui est le coefficient angulaire de la courbe $v = F(p)$.

Remarque. — Le seul fait d'écrire un symbole tel que $\frac{\partial p}{\partial t}$ implique le choix des variables indépendantes (ici t et v).

Relations entre les dérivées partielles. — Passons de l'état bien défini p, v, t à l'état $p + dp$, $v + dv$, $t + dt$; dp, dv, dt sont liés par une relation.

1° Si les variables indépendantes sont t et p, on a :

$$dv = \frac{\partial v}{\partial t}dt + \frac{\partial v}{\partial p}dp$$

2° Si les variables sont t et v, on a :

$$dp = \frac{\partial p}{\partial t}\,dt + \frac{\partial p}{\partial v}\,dv.$$

Écrivons ainsi les deux équations obtenues :

$$\frac{\partial v}{\partial p}\,dp - dv + \frac{\partial v}{\partial t}\,dt = 0,$$

$$-dp + \frac{\partial p}{\partial v}\,dv + \frac{\partial p}{\partial t}\,dt = 0.$$

Ces équations sont compatibles ; l'une d'elles n'est que la répétition de l'autre, et en effet comme il n'existe entre p, v, t qu'une seule relation $f(p, v, t) = 0$, dp, dv, dt ne sont liés que par une relation. Donc :

$$-\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)}{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)}.$$

$\frac{\partial v}{\partial p}$ est l'inverse de $\frac{\partial p}{\partial v}$, et l'on peut écrire deux autres équations analogues :

$$\frac{\partial v}{\partial t}\,\frac{\partial t}{\partial v} = 1, \quad \frac{\partial p}{\partial t}\,\frac{\partial t}{\partial p} = 1.$$

On peut aussi écrire deux équations analogues à l'équation :

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial t}\,\frac{\partial t}{\partial p}.$$

Si, par exemple, on connaît les deux coefficients $\frac{\partial v}{\partial t}$ et $\frac{\partial p}{\partial t}$, on a par une simple division $-\frac{\partial v}{\partial p}$.

Quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gr du corps pour modifier infiniment peu son état

Variables t et p. — Laissons d'abord la pression p invariable : pour augmenter la température t de dt il faut fournir au corps une quantité de chaleur $C\,dt$. C est *la chaleur spécifique sous la pression constante* p. Elle dépend en général de p et de t.

Au contraire, si nous laissons la température invariable et si nous augmentons p de dp, le corps absorbe une quantité de chaleur positive ou négative $h\,dp$. Le coefficient h, fonction de p et de t, sera calculé ultérieurement.

Faisons subir au corps *successivement* les deux transformations que nous venons de décrire ; la chaleur totale absorbée est

$$d_1q = Cdt + hdp.$$

L'énergie du corps varie de

$$dU = Ed_1q - d\tau = E(Cdt + hdp) - pdv.$$

Reprenons le corps dans son état primitif ; augmentons p de dp et t de dt ; le corps, dont la température et la pression varient simultanément absorbe la quantité de chaleur dq ; son énergie varie de la même quantité dU, puisqu'il arrive au même état final que ci-dessus :

$$dU = Edq - pdv$$

donc $dq = Cdt + hdp$.

2° *Variables* T *et* V. — Laissons d'abord le volume v invariable ; pour augmenter de dt la température du corps, il faut lui fournir la quantité de chaleur cdt ; c est la chaleur spécifique sous le volume constant v. Elle dépend en général de t et de v, elle est souvent peu différente de C dans le cas des liquides ; mais elle en diffère beaucoup dans le cas des gaz.

Laissons au contraire la températur invariable ; augmentons v de dv : le corps absorbe la quantité de chaleur ldv. La fonction l jouera un grand rôle dans la suite.

Si le volume et la température varient simultanément de dv et dt, la quantité de chaleur absorbée est

$$dq = cdt + ldv.$$

Même démonstration que ci-dessus.

3° *Variables* p *et* v. — On peut recourir à la représentation graphique de Clapeyron (fig. 7). L'état initial (p, v) du corps est représenté par le point A. L'état final $(p + dp, v + dv)$ par le point A'.

Si v varie de dv, le point figuratif décrit la parallèle AD à l'axe Ov, la chaleur absorbée est λdv.

Si p varie de dp, le point figuratif s'élève de D en A', la chaleur absorbée est kdp.

Si p et v varient simultanément, le point figuratif va de A en A' suivant une certaine courbe σ. La chaleur absorbée est dq.

Démontrons que $dq = \lambda dv + kdp$.

Décrivons le cycle ADA'A, en revenant à l'état initial par la courbe σ. La quantité de chaleur absorbée est $\lambda dv + kdp - dq$. Le travail exé-

ante est, en valeur absolue, égal à l'aire du cycle ADA'A, il est infé-

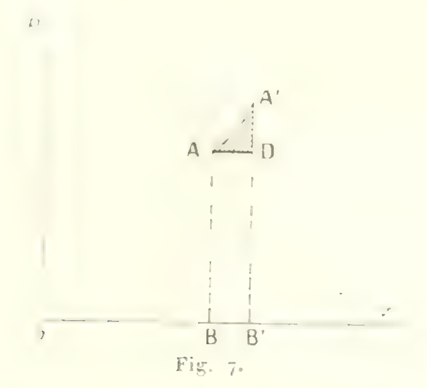


Fig. 7.

rieur à $dp\,dv$ et négligeable. Ce travail est équivalent à la quantité de chaleur absorbée, d'après le principe de l'équivalence. Donc

$$[illegible]\, dv \; h\,dp - dq = 0.$$

Relations entre C, c, h, l. — La même quantité de chaleur dq a pour expressions (1) :

$$C\,dt + h\,dp = C\,dt + h\left(\frac{\partial p}{\partial v}dv + \frac{\partial p}{\partial t}dt\right) \qquad (1)$$

$$c\,dt + l\,dv = c\,dt + l\left(\frac{\partial v}{\partial p}dp + \frac{\partial v}{\partial t}dt\right) \qquad (2)$$

Le premier membre de (1) identifié avec le second membre de (2) donne :

$$C = c + l\frac{\partial v}{\partial t},$$

$$h = l\frac{\partial v}{\partial p}.$$

Le premier membre de (2) identifié avec le second membre de (1) donne :

$$c = C + h\frac{\partial p}{\partial t},$$

$$l = h\frac{\partial p}{\partial v}.$$

On peut réunir ainsi ces diverses formules, qui sont importantes :

$$C - c = l\frac{\partial v}{\partial t} = -h\frac{\partial p}{\partial t}.$$

(1) Quand le système passe de l'état p, v, t à l'état $p + dp, v + dv, t + dt$.

L'application du principe de l'équivalence fournit de nouvelles relations.

1° Prenons pour variables indépendantes t et v ; formons dU :

$$dU = \mathrm{E}c\,dt + l\,dv - p\,dv = \mathrm{E}c\,dt + (\mathrm{E}l - p)\,dv.$$

Écrivons que dU est une différentielle exacte :

$$\mathrm{E}\frac{\partial c}{\partial v} = \mathrm{E}\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t}.$$

2° Prenons pour variables t et p.

$$dU = \mathrm{E}(C\,dt + h\,dp) - p\,dv$$

$$dU = \mathrm{E}(C\,dt + h\,dp) - p\left(\frac{\partial v}{\partial t}\,dt + \frac{\partial v}{\partial p}\,dp\right)$$

$$dU = \left(\mathrm{E}C - p\frac{\partial v}{\partial t}\right)dt + \left(\mathrm{E}h - p\frac{\partial v}{\partial p}\right)dp$$

C'est une différentielle exacte :

$$\mathrm{E}\frac{\partial C}{\partial p} - \frac{\partial v}{\partial t} - p\frac{\partial^2 v}{\partial t \partial p} = \mathrm{E}\frac{\partial h}{\partial t} - p\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial t}$$

d'où la relation :

$$\mathrm{E}\frac{\partial C}{\partial p} = \mathrm{E}\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t}$$

On démontrerait de même la relation : $\frac{\partial \gamma}{\partial p} - \frac{\partial k}{\partial v} = \frac{1}{\mathrm{E}}$.

Remarque. — En général, ni dq, ni $d\tau$ ne sont des différentielles exactes ; les symboles $\frac{\partial q}{\partial t}$, etc., n'ont aucun sens.

Données numériques. — Nous verrons plus tard comment on calcule h et l.

On mesure C, généralement, par la méthode des mélanges ; il est difficile de mesurer directement c.

Pour les liquides dont le coefficient de dilatation est petit, la différence $C - c$ est trop petite pour pouvoir être mesurée. Ainsi pour l'eau à 4°, $C - c = 0$; à la température ordinaire, $C - c$ est de quelques millièmes.

Pour la plupart des liquides, C est fonction croissante de la température. Ainsi, pour l'alcool, $C = 0,42$ à 0° ; 0,71 à 80° ; 1,114 à 160°.

Au contraire, la chaleur spécifique C du mercure décroît légèrement quand la température s'élève. A 0°, $C = \frac{1}{30}$.

L'hydrogène liquide a une très grande chaleur spécifique : $C = 3,4$ d'après Dewar.

Pour l'oxygène liquide, $C = 0,35$; pour l'azote liquide, $C = 0,43$.

Les deux chaleurs spécifiques C et c des gaz sont très différentes : l et $\frac{\partial p}{\partial t}$ sont positifs et très notables ; C est plus grand que c.

On mesure C par la méthode de Regnault par exemple. On peut mesurer le rapport $\frac{C}{c}$ de plusieurs façons.

1° La vitesse du son dans le gaz est égale à $\sqrt{pv\frac{C}{c}}$; on la mesure généralement par la méthode de Kundt ; on détermine le volume v d'un gramme du gaz sous la pression p, à la température de l'expérience. On a ainsi $\frac{C}{c}$.

2° On peut se servir de la formule dite de Reech.

Théorème de Reech. — Faisons subir à 1 gr. d'un fluide une légère compression adiabatique. La pression s'élève de Δp et la température de Δt. Nous avons :

$$C\Delta t + l\Delta p = 0.$$

Donc :

$$C = -l\frac{\Delta p}{\Delta t} \qquad (1)$$

Or nous avons démontré ci-dessus la formule :

$$C - c = -l\frac{\partial p}{\partial t} \qquad (2)$$

où $\frac{\partial p}{\partial t}$ est le coefficient d'accroissement de pression d'un gramme du gaz sous volume constant.

Laissons le gaz se refroidir de Δt exactement sous volume constant : le gaz revient à la température initiale ; sa pression diminue de $\Delta' p$.

On peut confondre le quotient $\frac{\Delta' p}{\Delta t}$ avec la valeur de la dérivée $\frac{\partial p}{\partial t}$, Δt et $\Delta' p$ étant petits, et l'équation (2) s'écrit :

$$C - c = -l\frac{\Delta' p}{\Delta t} \qquad (3)$$

Divisons membre à membre les équations (1) et (3) nous avons :

$$\frac{C - c}{C} = \frac{\Delta' p}{\Delta p}$$

d'où

$$\frac{C}{c} = \frac{\Delta p}{\Delta p - \Delta' p} \quad \text{(formule dite de Reech).}$$

La démonstration précédente, due à Moutier, suppose seulement Δp et $\Delta' p$ petits ; elle est applicable à un fluide quelconque.

On voit facilement que si la masse du gaz est m grammes, la formule n'est pas modifiée.

La formule cesse d'être exacte aux très basses pressions.

Expérience de Clément et Desormes. — Un gros ballon muni d'un gros robinet et d'un manomètre à air libre renferme le gaz à étudier, de l'air par exemple. — La pression doit d'abord être plus petite que la pression atmosphérique ; le manomètre indique une dénivellation δ. — On ouvre pendant un instant très court le robinet ; de l'air entre et comprime l'air du ballon, qui passe à la pression atmosphérique. La compression subie est $\Delta p = \delta$. L'air s'est échauffé ; on le laisse revenir à la température initiale ; la pression s'abaisse ; le manomètre indique au bout de quelques minutes une dénivellation $\delta' = \Delta' p$. — En négligeant la masse de l'air qui est entrée et la variation de volume due au déplacement du liquide manométrique, on a $\frac{C}{c}$ par la formule de Reech : $\frac{C}{c} = \frac{\delta}{\delta - \delta'}$.

Il est assez difficile de réussir l'expérience ; on ne sait jamais si au moment de la fermeture du robinet la pression est égale à la pression atmosphérique.

On peut aussi partir d'une pression supérieure de δ à la pression atmosphérique ; la pression finale sera supérieure de δ' à la pression atmosphérique ; la formule n'est pas changée.

Expériences de Maneuvrier (fig. 8). — Deux ballons A et B munis de manomètres et placés dans une enceinte à température constante sont réunis par un tube muni d'un robinet R et renfermant un index liquide (i). — Le gaz à étudier est enfermé, sous la pression atmosphérique par exemple, dans le ballon A, qui est le plus grand des deux. Ce ballon porte une tubulure fermée par un piston P recouvert d'un peu de liquide.

Dans le ballon B on établit une pression supérieure de Δp à la pression atmosphérique. — Quand la mesure de Δp est faite, un ressort que l'on déclanche pousse brusquement le piston P d'une quantité réglable ; aussitôt le robinet R s'ouvre, puis se ferme. Si l'index i ne se déplace pas dans cette manœuvre, c'est que la compression produite dans A est exactement égale à Δp. On arrive à ce résultat après quelques tâtonnements.

On attend ensuite que le gaz ait repris sa température initiale ; le manomètre du ballon A baisse de $\Delta' p$.

D'où $\frac{C}{c}$ par la formule de Reech.

On fait l'opération pour plusieurs valeurs de Δp ; les nombres obtenus pour $\frac{C}{c}$ tendent vers une limite quand Δp tend vers zéro. Pour l'air, cette limite est 1,40.

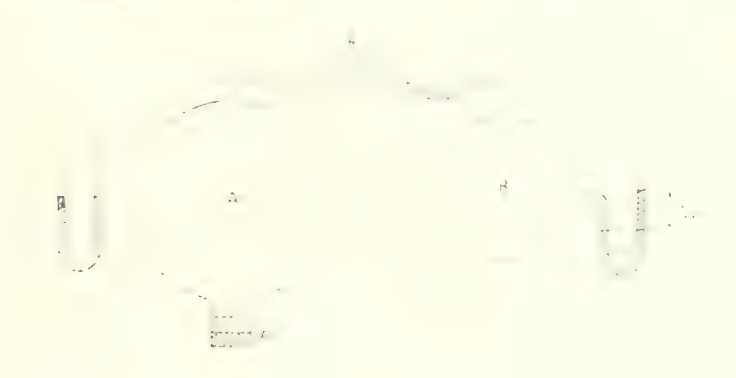


Fig. 8.

Résultats. — 1° Pour les gaz parfaits monoatomiques,

$$\frac{C}{c} = \frac{5}{3} = 1,66 ; \quad C = \frac{5}{a} ; \quad c = \frac{3}{a} \quad a, \text{ masse atomique}.$$

C'est le cas de l'hélium (He) ($a = 4$), de l'argon (Ar) ($a = 40$), du néon (Ne) ($a = 20$), etc., et aussi de la vapeur de mercure ($a = 200$) ;

2° Pour les gaz parfaits diatomiques $\frac{C}{c} = \frac{7}{5} = 1,40$; on a à peu près,

$C = \frac{7}{M}$; $c = \frac{5}{M}$ M, masse moléculaire. Tant que le gaz reste parfait et diatomique, C et c gardent des valeurs constantes, indépendantes de p et de t.

C'est le cas de l'hydrogène H^2 ($M = 2$), de l'oxygène O^2 ($M = 32$) ; de l'azote Az^2 ($M = 28$) ; de l'oxyde de carbone CO ($M = 28$).

Pour ces gaz qui, à la température ordinaire et sous la pression normale, sont presque à l'état de gaz parfaits, le rapport $\frac{C}{c}$ a été trouvé égal à 1,40. — C n'est pas tout à fait égal à $\frac{7}{M}$. — Regnault a trouvé pour C : pour l'hydrogène, 3,409 ; pour l'oxygène, 0,2175 ; pour l'azote, 0,2438 ; pour l'oxyde de carbone, 0,2450.

Pour l'air, $C = 0,2375$; $\frac{C}{c} = 1,40$.

Lorsqu'on augmente la pression, le gaz s'éloigne de l'état parfait. $\frac{C}{c}$ augmente (la pression passant de 1 à 41 atmosphères, C augmente de 15 0/0 de sa valeur pour l'hydrogène, et de 21 0/0 pour l'air).

Lorsque la température s'élève beaucoup, les molécules se dissocient et les valeurs de C et de c augmentent.

3° Pour les gaz diatomiques éloignés de l'état parfait, $\frac{C}{c}$ est inférieur à 1,4 ; C, c, $\frac{C}{c}$ varient avec la température et la pression. Les formules précédentes ne s'appliquent pas.

Ainsi pour le chlore $C = 0,121$; $\frac{C}{c} = 1,32$ dans les conditions ordinaires.

4° Pour les gaz polyatomiques, $\frac{C}{c}$ se rapproche d'autant plus de 1 que la molécule est plus compliquée. — C et c varient d'autant plus en fonction de t et p que le gaz est plus éloigné de l'état parfait.

Ainsi pour l'anhydride carbonique à 0° sous la pression normale $C = 0,20$; à 200° $C = 0,23$; à 0° $\frac{C}{c} = 1,311$; à 100° $\frac{C}{c} = 1,284$. Si la pression passe de 1 à 41 atm., C augmente de 38 0/0 de sa valeur.

Pour l'éthylène à 0° $C = 0,336$; à 200° $C = 0,501$; à 0° $\frac{C}{c} = 1,245$; à 100° $\frac{C}{c} = 1,189$.

D'après Le Chatelier, les valeurs de C et c seraient à la température de 2000°, quatre ou cinq fois plus grandes qu'à la température ordinaire, pour les gaz résultant de la déflagration des explosifs.

CHAPITRE IV

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE OU PRINCIPE DE CARNOT

Le second principe de la thermodynamique renseigne sur la possibilité des transformations dans les systèmes suffisamment complexes. Il a la valeur d'une loi *statistique* et n'est pas applicable aux systèmes très petits et très simples. Ainsi, les déplacements incessants d'un petit corpuscule dans un liquide (mouvement brownien) ne sont pas régis par ce principe.

Nous indiquerons dans le prochain chapitre l'énoncé le plus général du second principe ; donnons d'abord les énoncés de Carnot (1824) relatifs aux machines thermiques.

Une machine thermique telle que la machine à vapeur possède deux sources : un foyer ou source chaude auquel le corps en jeu dans la machine emprunte de la chaleur, et un réfrigérant ou source froide qui ramène le corps à l'état initial.

Soient T_1 la température de la source chaude et T_2 celle de la source froide.

T_1 et T_2 sont supposées invariables. L'agent de transformation parcourt un cycle fermé et sa température est toujours comprise entre T_1 et T_2.

L'eau transformée en vapeur dans la chaudière agit sur le piston, va au condenseur où elle se liquéfie et de là repasse dans la chaudière, en décrivant un cycle fermé qu'elle recommence ensuite à décrire.

Carnot s'est proposé de rechercher les conditions qu'une machine thermique doit remplir pour être parfaite. Il faut d'abord que lorsque deux corps dans la machine sont en contact, la différence de leurs températures soit infiniment petite. L'agent de transformation doit être à chaque instant, à un infiniment près, en équilibre de température avec les corps qui sont en contact avec lui. Il est de plus nécessaire que la température et la pression soient uniformes dans toute l'étendue du corps pris à un certain moment.

Une machine thermique serait, d'après Carnot, comparable à une machine hydraulique qui reçoit de l'eau d'un réservoir et la dépose à un niveau inférieur. Pour être parfaite, au point de vue du rendement, cette machine *doit déposer l'eau avec une vitesse infiniment petite*, donc il doit y avoir équilibre à un infiniment petit près entre le couple moteur et le couple résistant. Si ce dernier dépasse d'une quantité infiniment petite le couple moteur exercé par l'eau, la machine fonctionne en sens inverse, remonte de l'eau ; on doit dépenser du travail pour cela. Une telle machine est réversible.

De même, dit Carnot, dans une machine thermique, l'agent de transformation doit toujours être, à un infiniment petit près, en équilibre de température avec les corps auxquels il peut prendre ou céder de la chaleur. Suivant le signe de cet infiniment petit, la machine produit du travail pendant que de la chaleur passe de la source chaude à la source froide, ou bien elle fait passer de la chaleur de la source froide sur la source chaude, pendant qu'on lui fournit du travail. Une machine thermique, pour être parfaite, doit être reversible. — Mais peut-il exister de semblables machines?

On sait qu'il y a beaucoup de phénomènes thermiques réversibles : la vaporisation par exemple. Deux espèces de transformations réversibles ont une importance particulière ; ce sont :

1° Les transformations isothermes ; le corps est constamment en équilibre de température avec le milieu ambiant ;

2° Les transformations adiabatiques ; le corps ne reçoit pas de chaleur du milieu ambiant et ne lui en fournit pas lors de la transformation inverse.

Carnot a considéré un cycle formé de deux isothermes $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$ et de deux adiabatiques $\beta\gamma$ et $\alpha\delta$.

Supposons que le corps soit enfermé dans un cylindre (fig. 9) dont le fond soit bon conducteur de la chaleur, tandis que les parois et le piston sont parfaitement imperméables à la chaleur. Ce corps sera par exemple un gaz tel que l'air.

Soient A la source chaude, B la source froide (températures invariables T_1 et T_2) et C un support imperméable à la chaleur. Nous placerons successivement le fond du cylindre sur ces trois objets.

Plaçons d'abord le cylindre sur C et déplaçons graduellement le piston jusqu'à ce que la température soit T_1 (on sait que la température de l'air comprimé adiabatiquement s'élève). L'état du corps est représenté par le point α (fig. 10).

1° Plaçons le cylindre sur la source chaude A ; laissons le piston s'élever avec une lenteur infinie (pour cela exerçons sur lui une force inférieure d'une quantité infiniment petite à la pression exercée par

le corps enfermé. Le corps emprunte alors de la chaleur à la source chaude et exécute un travail extérieur positif. Le point figuratif décrit l'arc d'isotherme αβ ;

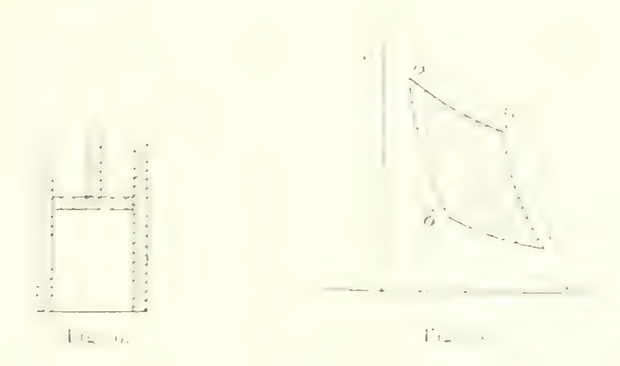


Fig. 6. Fig. [illegible]

2° Plaçons le cylindre sur le support C. Exerçons à chaque instant sur le piston une force inférieure d'une quantité infiniment petite à la pression exercée par le corps enfermé. Le corps se détend adiabatiquement en exécutant un travail extérieur positif. Arrêtons-nous quand la température se sera abaissée jusqu'à T_2 (point γ).

3° Plaçons le cylindre sur la source froide. Faisons diminuer lentement le volume à température constante. Le corps restitue de la chaleur à la source froide et exécute un travail négatif ; arrêtons-nous quand le point figuratif est arrivé en δ, sur l'adiabatique qui passe par α ;

4° Plaçons le cylindre sur le support C. Comprimons avec une lenteur infinie : le point figuratif décrit l'adiabatique δα ; le corps exécute un travail négatif.

Tel est le cycle de Carnot, cycle fermé et réversible ; il est facile de voir que la série des quatre opérations réversibles qui le constitue peut être exécutée en sens inverse ; il suffit de changer les signes des forces infiniment petites qui déterminent les déplacements du piston.

Il y a donc des machines thermiques réversibles, comme il y a des machines hydrauliques réversibles.

Carnot a énoncé le principe suivant :

« *Une machine thermique réversible M ne peut pas être inférieure sous le rapport du rendement à une autre machine M' réversible ou non fonctionnant entre les mêmes limites T_1 et T_2 de température.*

Carnot appelait *rendement* le rapport $\frac{a}{Q_1}$ du travail extérieur exécuté à la quantité de chaleur empruntée à la source chaude pendant le cycle.

(Il serait d'ailleurs préférable d'appeler rendement le *nombre* $\frac{a}{EQ_1}$.)

Soient $\frac{a}{Q_1}$ le rendement de la machine réversible M ; $\frac{a'}{Q'_1}$ celui de la machine M'.

Cherchons ce qui arriverait si l'on avait : $\frac{a'}{Q'_1} > \frac{a}{Q_1}$. Les deux machines fonctionnent entre les mêmes limites de température, on peut supposer que la source chaude et la source froide leur sont communes. De plus on peut accoupler la machine M' marchant dans le sens direct avec M, qui est réversible, marchant en sens inverse.

Nous pouvons supposer a et Q_1 relatifs à 1 gramme du corps A en jeu dans M ; a' et Q'_1 relatifs à 1 gramme du corps A' en jeu dans M'.

Si m grammes du corps A et m' grammes du corps A' entrent en jeu pour chaque cycle, le travail résultant pour un cycle est

$$\mathfrak{T} = m'a' - ma.$$

La chaleur empruntée à la source chaude est : $q_1 = m'Q'_1 - mQ_1$.

La chaleur cédée à la source froide est : $q_2 = m'Q'_2 - mQ_2$.

On peut choisir m et m' de façon à annuler q_1 ; il suffit de prendre $m = \frac{\lambda}{Q_1}$; $m' = \frac{\lambda}{Q'_1}$, λ étant quelconque.

Alors $$\mathfrak{T} = \lambda\left[\frac{a'}{Q'_1} - \frac{a}{Q_1}\right] > 0.$$

Ainsi $\mathfrak{T}$ est positif. Démontrons que q_2 est négatif, c'est-à-dire qu'on a pris et non donné de la chaleur à la source froide.

Soit E l'équivalent mécanique de la chaleur ; le principe de l'équivalence donne : $E(Q_1 - Q_2) = a$, $E(Q'_1 - Q'_2) = a'$, d'où :

$$Eq_2 = E(m'Q'_2 - mQ_2) = -(m'a' - ma) = -\mathfrak{T} < 0.$$

On n'a emprunté de chaleur qu'à la source froide, on a recueilli un travail $\mathfrak{T} > 0$.

Donc, si le principe de Carnot est faux, il est possible de produire indéfiniment du travail en empruntant de la chaleur à une seule source.

Inversement, si le principe de Carnot est exact, il est impossible de faire fonctionner une machine thermique avec une seule source.

Nous pouvons dire encore :

Supposons n et m tels que $\mathcal{C} = na - ma' = 0$.

L'ensemble des machines ne produit aucun travail, donc, en vertu du principe de l'équivalence

$$q_2 - q_1 = nQ_2 - nQ_1 = mQ'_2 - mQ'_1.$$

Or, si nous admettons que le principe de Carnot est faux, $\frac{a}{Q_2} < \frac{a'}{Q'_2}$ ou $\frac{na}{nQ_2} < \frac{ma'}{mQ'_2}$; d'où $nQ_2 - mQ'_2 > 0$, donc $q_2 > 0$, $q_1 > 0$.

Donc si le principe de Carnot est faux, il est possible de transporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud sans dépense de travail et sans modification du corps en jeu dans la machine.

On peut encore démontrer que si l'on pouvait sans dépense de travail transporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud, on pourrait faire fonctionner une machine avec une seule source.

En effet, faisons fonctionner une machine entre les températures T_2 et T_1 de façon à produire un travail a en empruntant Q_2 à la source chaude et cédant Q_1 à la source froide ; par hypothèse on pourra emprunter Q_1 à la source froide et le céder à la source chaude sans travail ; la source froide est revenue à son état initial, et l'on a obtenu un travail a en empruntant $Q_2 - Q_1$ à la source chaude.

Réciproquement, si l'on pouvait produire du travail avec une seule source, on pourrait transporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud sans dépenser de travail.

En effet, le travail produit avec une seule source à la température T_2 peut être transformé en chaleur (par le frottement de deux corps quelconques, par exemple) à une température $T_1 > T_2$, et il y aurait un transport de chaleur d'un corps froid sur un corps chaud sans dépense de travail.

Il en résulte que les trois énoncés suivants sont équivalents ; ils sont ou tous les trois exacts ou tous les trois faux.

1° Le rendement d'une machine thermique réversible n'est jamais inférieur à celui d'une machine quelconque fonctionnant entre les mêmes limites de température ;

2° On ne peut pas faire fonctionner une machine thermique avec une seule source de chaleur ;

3° Il est impossible de transporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud, à moins qu'il n'y ait en même temps dépense de travail ou transport de chaleur d'un corps chaud sur un corps froid.

Il résulte immédiatement du premier énoncé que le rendement est le même pour toutes les machines thermiques qui fonctionnent entre les mêmes limites de température.

En effet, si la deuxième machine M' de tout à l'heure est aussi réversible, on a : $\frac{a}{Q_1} < \frac{a'}{Q'_1}$ et $\frac{a'}{Q'_1} < \frac{a}{Q_1}$, donc $\frac{a}{Q_1} = \frac{a'}{Q'_1}$.

C'est l'ensemble de toutes ces propositions équivalentes qu'on appelle principe de Carnot.

On peut encore démontrer par des raisonnements du même genre que si ce principe est vrai pour une machine fonctionnant entre deux températures données, il est vrai pour toutes les machines fonctionnant entre des températures quelconques. — S'il est vrai dans un seul cas, il est toujours vrai.

C'est tout ce que peut nous donner le raisonnement.

Le principe de Carnot est en réalité purement expérimental. — Carnot a calculé le rendement d'une machine à air fonctionnant suivant un cycle de Carnot entre 0° et 1°, et celui d'une machine à vapeur d'eau fonctionnant entre 0° et 1° ; il a retrouvé le même rendement aux erreurs d'expérience près. Il a aussi constaté l'égalité des rendements de deux machines, l'une à vapeur d'eau, l'autre à vapeur d'alcool entre 78°,7 et 77°,7.

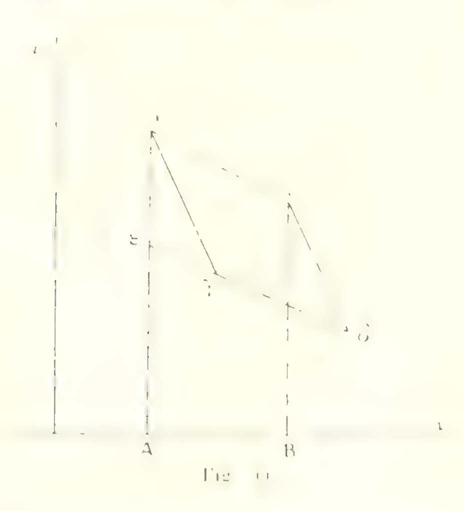


Fig. [illegible]

Lord Kelvin a fait le calcul du rendement de machines à air, à vapeur d'eau, d'alcool, d'éther, d'essence de térébenthine fonctionnant entre les mêmes températures en se servant des nombres de Regnault. L'accord est extrêmement satisfaisant.

Pour ces vérifications, le calcul se fait habituellement au moyen de ce qu'on nomme la *fonction de Carnot*.

Soit dR le rendement d'une machine thermique fonctionnant suivant un cycle de Carnot entre les températures t et $t + dt$, le rapport $I = \frac{dR}{dt}$ est la fonction de Carnot. C'est une fonction de t.

Considérons un cycle de Carnot infiniment petit, compris entre deux isothermes et deux adiabatiques. C'est un petit parallélogramme $\alpha\beta\gamma\delta$ (fig. 11)

$I = \frac{dR}{dt} = \frac{\left(\frac{d\tau}{dQ}\right)}{dt}$, l'aire $\alpha\beta\gamma\delta = d\tau$ représente le travail exécuté pendant un cycle. dQ est la quantité de chaleur empruntée à la source chaude. Posons $dQ = c\,dt + l\,dv$, ici $dQ = l\,dv$, puisque $\alpha\beta$ est une isotherme.

$$I = \frac{\text{aire } \alpha\beta\gamma\delta}{l \cdot AB \cdot dt} = \frac{\alpha\varepsilon \cdot AB}{l \cdot AB \cdot dt} = \frac{\alpha\varepsilon}{l \cdot dt}$$

$\alpha\varepsilon$ est la variation de pression à volume constant

$$\alpha\varepsilon = \frac{\partial p}{\partial t}\,dt, \text{ donc } I = \frac{1}{l}\frac{\partial p}{\partial t}.$$

D'après le principe de Carnot, dR ne dépend que des températures t et $t + dt$, donc $I = \frac{1}{l}\frac{\partial p}{\partial t}$ doit être simplement fonction de la température et ne doit pas dépendre de la nature des corps.

Effectivement M. Perot ayant mesuré l et $\frac{\partial p}{\partial t}$ pour l'éther, l'eau, l'hydrogène a vérifié cette conclusion. Lord Kelvin a montré que pour les gaz parfaits, l'alcool, l'essence de térébenthine, la fonction de Carnot était la même à la même température.

On démontre aisément que le principe de Carnot ainsi vérifié pour des cycles très petits est vérifié par cela même pour des cycles de forme quelconque, parce qu'on peut décomposer un cycle quelconque en cycles de Carnot infiniment petits.

Températures absolues. — Le principe de Carnot permet d'établir des échelles de températures absolues, c'est-à-dire ne dépendant pas des propriétés des corps (1). Il est d'usage d'adopter l'échelle définie ci-dessous.

(1) La fonction de Carnot et plus généralement toute fonction de la fonction de Carnot peuvent être utilisées dans ce but.

Pour toutes les machines réversibles fonctionnant entre deux sources à des températures déterminées, le rapport $\frac{q'}{q}$ de la chaleur reçue par la source froide à la chaleur empruntée à la source chaude est constant, il caractérise l'intervalle de température des deux sources.

Considérons une machine réversible quelconque empruntant à la source chaude A une quantité de chaleur constante q par cycle.

Prenons pour source froide successivement des sources B_1, B_2, B_n, mesurons les quantités de chaleur q'_1, q'_2, q'_n reçues (par cycle) par ces sources.

λq, $\lambda q'_1$, $\lambda q'_2$, $\lambda q'_n$ sont dits températures absolues des sources A, B_1, B_2, B_n. La constante λ est arbitraire.

Une température absolue étant représentée par un nombre, toutes les autres le sont par cela même : les *rapports* des températures absolues sont déterminés.

On a formé la suite des nombres q, q'_1, q'_2... en prenant q pour la chaleur empruntée à A. Faisons $\lambda = 1$ par exemple. Les températures des sources A, B_1, B_2... seront q, q'_1, q'_2.

Si l'on prend q_1' pour température absolue de B_1 les températures absolues de B_2...B_n seront encore q_2'...q_n'.

Démontrons par exemple que la température absolue de B_2 sera représentée par q'_2. Une machine thermique réversible fonctionnant entre A et B_2 emprunte q à A et cède q_2' à B_2.

Une deuxième machine réversible fonctionnant entre A et B_1 emprunte q à A et cède q'_1 à B_1. Associons ces deux machines de façon que la deuxième aille en sens inverse ; leur ensemble équivaut à une machine réversible fonctionnant entre B_1 et B_2 empruntant q_1' à B_1 et cédant q_2' à B_2.

Toute machine réversible fonctionnant entre B_1 et B_2 et empruntant q'_1 à B_1 cèdera q'_2 à B_2.

Nous retrouvons bien le rapport $\frac{q'_2}{q'_1}$ des températures absolues de B_2 et de B_1. On exprime cela en disant : « L'échelle absolue n'a qu'un seul point fixe ».

Remarque. — Le rendement d'un cycle de Carnot entre deux sources dont les températures absolues sont T_1 et T_2 est :

$$\frac{u}{Q_1} = R = \frac{E(Q_1 - Q_2)}{Q_1},$$

Q_1 étant la quantité de chaleur empruntée à la source chaude, Q_2 étant la quantité de chaleur cédée à la source froide, E l'équivalent mécanique de la calorie. D'après la définition des températures absolues, on a :

$$R = E\frac{T_1 - T}{T_1}.$$

$\frac{T_1 - T}{T_1}$ s'appelle le coefficient économique de la machine, on l'appelle aussi avec raison *rendement* ou rendement maximum.

Tel est le rendement d'un cycle de Carnot en fonction des températures absolues des deux sources.

En particulier, si $T_1 - T_2 = dT$ (dT tout infiniment petit), le rendement du cycle obtenu est $E\frac{dT}{T_1}$, par suite la fonction de Carnot a pour expression $F = \frac{E}{T_1}\frac{dT}{dt}$ et, si l'échelle thermique t est elle-même l'échelle absolue,

$$F = \frac{E}{T}.$$

La fonction de Carnot est inversement proportionnelle à la température absolue.

L'échelle absolue thermodynamique ne dépend des propriétés d'aucun corps, mais l'évaluation directe des températures absolues n'est ni simple, ni précise.

On peut les déterminer indirectement au moyen de la fonction de Carnot.

Nous avons établi deux expressions de la fonction de Carnot :

$$F = \frac{E}{T}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{l}\frac{\partial p}{\partial t},$$

t désignant la température lue sur une échelle arbitraire (thermomètre à gaz, thermomètre à mercure).

D'où la formule très importante, appelée formule de Sir W. Thomson ou première formule de Clapeyron :

$$l = \frac{T}{E}\frac{\partial p}{\partial t}\frac{dt}{dT}.$$

Soient T_1 et T_0 les températures absolues qui correspondent aux deux températures t_1 et t_0. On a successivement :

$$E\frac{dT}{T} = \frac{1}{l}\frac{\partial p}{\partial t}dt, \quad E\int_{T_0}^{T_1}\frac{dT}{T} = \int_{t_0}^{t_1}\frac{1}{l}\frac{\partial p}{\partial t}dt.$$

$E \text{ Log nep} \frac{T_1}{T_0} = \int_{t_0}^{t_1}\frac{1}{l}\frac{\partial p}{\partial t}dt$; d'où $\frac{T_1}{T_0}$ si les variations de l et de p sont connues en fonction de t.

En particulier, si le corps étudié est un gaz parfait et si l'échelle thermométrique t est l'échelle centigrade ordinaire, on a :

$$pv = P_0 v_0 (1 + \alpha t) ; \quad \frac{\partial u}{dt} = \frac{P_0 v_0 \alpha}{v}$$

$$\alpha = \frac{1}{273}$$

Nous démontrerons que dans ce cas, on a : $l = \frac{p}{E}$.

L'équation ci-dessus se simplifie :

$$\text{Log nép} \frac{T_1}{T_0} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\alpha dt}{1 + \alpha t} ; \quad \frac{T_1}{T_0} = \frac{273 + t_1}{273 + t_0}.$$

Si donc on fixe à 273° la température absolue de la glace fondante, *la température absolue est la température centigrade de l'échelle des gaz parfaits plus 273°.*

L'échelle absolue thermodynamique n'admet pas de zéro, et il n'y a pas de températures absolues négatives.

Aux très basses températures, l'échelle absolue s'écarte beaucoup des échelles thermométriques usuelles.

Equation de Clausius ou expression analytique du principe de Carnot.

Considérons une machine *réversible* fonctionnant suivant un cycle de Carnot. Soient T_1 et T_2 les températures *absolues* des sources : à chaque cycle, le corps reçoit une quantité de chaleur Q_1 de la source chaude et $-Q_2$ de la source froide, puisqu'il a fourni Q_2 à celle-ci :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} ; \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Plus généralement, pour tout cycle réversible on peut établir le théorème suivant :

La somme algébrique des quotients *de toute quantité de chaleur absorbée par le corps* par la température *absolue* à laquelle elle est absorbée est nulle.

Soient $T_1\ T_2 \ldots\ T_n$ les températures absolues des sources avec lesquelles le corps vient en contact ; $Q_1\ Q_2\ Q_3 \ldots\ Q_n$ les quantités de chaleur qu'il reçoit de ces sources. Pour un cycle fermé réversible, on a :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots + \frac{Q_n}{T_n} = 0 \text{ ou } \Sigma \frac{Q}{T} = 0$$

Si les sources sont en nombre infini, on doit écrire : $\int \frac{dQ}{T} = 0$

(dQ chaleur reçue par le corps pendant qu'il était en contact avec la

source de température absolue T. Ce théorème est un cas particulier d'un théorème qui sera démontré plus loin.

L'expression $dS = \frac{dQ}{T}$ se nomme *différentielle de l'entropie*.

Entropie. — Si l'on amène un système d'un état A à un état B par un chemin réversible AMB l'intégrale $\int_{AMB} \frac{dQ}{T}$ se nomme variation d'entropie le long de AMB. Quel que soit le chemin réversible (fig. 12)



Fig. 12.

utilisé pour aller de A en B la variation d'entropie est la même, $\int_{AMB} \frac{dQ}{T} = \int_{ANB} \frac{dQ}{T}$ puisque l'on a pour le cycle fermé AMBNA une variation totale d'entropie *nulle*. Si l'on prend zéro pour la valeur de l'entropie en un point P, l'entropie S d'un point du plan est déterminée si l'on peut passer réversiblement de P en A.

Admettons qu'il n'existe que deux variables indépendantes x et y, l'entropie S d'un état A est fonction des coordonnées x et y du point figuratif de cet état. La différentielle de l'entropie $dS = a\,dx + b\,dy$ est une différentielle totale exacte et l'on a

$$\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x}.$$

Cette relation exprime analytiquement le principe de Carnot.

Généralisation. — Clausius a cherché à généraliser son théorème. Il a démontré que *l'expression* $\int \frac{dQ}{T}$ *le long d'un cycle fermé quelconque, est négative ou nulle.*

Démonstration (1). — On appelle transformations simples celles dans lesquelles il ne se produit que des échanges de chaleur ou de travail. Soit un système H qui après une série de transformations simples quelconques revient à son état initial. Pendant les transformations qu'il subit il a été en rapport avec un certain nombre de sources $A_1 A_2 \ldots A_n$ dont

(1) La forme de cette démonstration est de Potier et Pellat.

les températures *absolues* sont $T_1 T_2 \dots\dots T_n$. Soient $Q_1 Q_2 \dots Q_n$ les quantités (positives ou négatives) de chaleur que le système H a reçu des sources dans le cycle considéré.

Considérons une source B à une température absolue Θ plus élevée que $T_1 T_2 \dots T_n$.

Entre la source B et chacune des sources $A_1 A_2 \dots\dots$ faisons fonctionner des machines suivant des cycles de Carnot de façon à restituer à celles de ces sources qui ont cédé de la chaleur une quantité de chaleur égale à celle qu'elles ont perdue et à enlever à celles qui ont gagné de la chaleur une quantité de chaleur égale à celle qu'elles ont reçue.

Pour céder à la source A_1 la quantité Q_1 de chaleur il faut prendre à la source B une quantité de chaleur P_1 telle que : $\frac{P_1}{Q_1} = \frac{\Theta}{T_1}$; $P_1 = \frac{\Theta Q_1}{T_1}$.

P_1 a le signe de Q_1.

L'ensemble du système H et de toutes les machines de Carnot constitue une machine thermique qui revient à son état initial et qui n'a pris ou cédé de la chaleur qu'à une seule source B puisque nous avons enlevé ou restitué aux sources A les quantités de chaleur qu'elles avaient gagnées ou perdues.

Or la quantité de chaleur prise à la source B est :

$$\Sigma P = \Sigma \Theta \frac{Q}{T} = \Theta \Sigma \frac{Q}{T}.$$

Le système est revenu à l'état initial.

En vertu du principe de l'équivalence, cette quantité de chaleur est équivalente au travail produit τ :

$$\tau = E \Theta \Sigma \frac{Q}{T}.$$

Comme la machine a fonctionné avec une seule source de chaleur, elle n'a pas pu produire de travail $\tau \leqq 0$,

donc : $$\Sigma \frac{Q}{T} \leqq 0.$$

Si le nombre des sources $A_1 A_2 \dots A_n$ est infini et les quantités $Q_1 Q_2 \dots$ empruntées infiniment petites, on a :

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0$$

pourvu que les transformations simples, réversibles ou non, ramènent le système à l'état initial.

Si la transformation est réversible on a :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

En effet, si l'on effectue la transformation dans un certain sens, l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ prend une certaine valeur $\Sigma \leq 0$.

Si l'on décrit le cycle en sens inverse, on aura à remplacer les quantités dQ par les quantités égales et de signes contraires aux premières, on aura alors pour l'intégrale la valeur $-\Sigma \leq 0$, donc $\Sigma = 0$.

Remarque. — Nous venons de voir comment l'on déduit l'équation de Clausius du principe de Carnot. Réciproquement, tous les énoncés du principe de Carnot peuvent être déduits de l'équation de Clausius. Appliquons l'équation $\int \frac{dQ}{T} = 0$ à une machine thermique réversible revenant à son état initial; nous avons les relations

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Le rendement $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ne dépend que des températures des sources. Prenons maintenant une machine non réversible au lieu d'une machine de Carnot : $\int \frac{dQ}{T} < 0$, $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$,

$$\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}, \qquad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1},$$

Le rendement du cycle est donc inférieur au rendement maximum.

CHAPITRE V

ÉNERGIE UTILISABLE
POTENTIELS THERMODYNAMIQUES
ÉNONCÉ GÉNÉRAL ET CARACTÈRE DU SECOND PRINCIPE

I. — PROPRIÉTÉS DES TRANSFORMATIONS ISOTHERMES ET RÉVERSIBLES

Considérons un corps parcourant un cycle fermé réversible et isotherme.

Lorsque $T = C^{te}$, l'équation $\int \frac{dq}{T} = 0$ *le long d'un cycle fermé* se simplifie et donne $\int dq = 0$ ou $q = 0$. En vertu du principe de l'équivalence le travail exécuté τ est lui aussi nul.

Lorsque le système peut passer d'un état initial α à un état final β par plusieurs séries isothermes et réversibles de transformations, *la quantité de chaleur absorbée* q *et le travail exécuté* τ *ne dépendent que des états* α *et* β *et non des états intermédiaires.*

En effet, deux des séries considérées, parcourues l'une dans le sens de α à β, l'autre dans le sens de β à α, constituent un cycle fermé pour lequel $\int dq$ et $\int d\tau$ sont nuls.

dq et $d\tau$ sont des différentielles totales exactes ; dq est la différentielle de la fonction TS ; $d\tau$ est la différentielle d'une certaine fonction A, qui dépend uniquement des variables qui fixent l'état du corps. — Le travail τ exécuté de l'état α à l'état β est égal à la différence des valeurs prises par A dans l'état α et dans l'état β.

La fonction A est l'*énergie utilisable* de Maxwell.

On peut écrire :

$$d\tau = -dA,$$
$$U = EQ + A = A + ETS.$$

Toute baisse de l'énergie interne U se répartit en deux termes : 1° une baisse de la fonction ETS, ce qui correspond à un dégagement de chaleur ; 2° une baisse de la fonction A, ce qui correspond à un *travail extérieur* τ *utilisable*.

Helmholtz a appelé *énergie liée* la fonction ETS, dont les variations représentent la chaleur dégagée, perdue généralement, improductive ; et *énergie libre* la fonction A, dont les variations représentent un *travail utilisable* mécanique ou électrique.

Remarques. — Supposons que le système puisse passer, toujours à température constante, de l'état α à l'état β par divers chemins réversibles et par un chemin irréversible.

1° Pour tous les chemins réversibles, le travail extérieur a une même valeur τ ; pour le chemin irréversible, il a une valeur plus petite τ'.

En effet, allons de α à β par la voie irréversible et revenons à l'état initial α par l'un des chemins réversibles ; le travail total τ' — τ est négatif puisque le système n'est resté en contact qu'avec une seule source.

La variation de la fonction A de α à β représente donc le maximum du travail utilisable pendant la transformation αβ.

2° Pour tous les chemins réversibles, la quantité de chaleur dégagée a une même valeur q ; pour le chemin irréversible, elle a une valeur plus petite q'.

En effet, allons de α à β par la voie irréversible et revenons à l'état α par l'un des chemins réversibles. Nous avons :

$$\frac{q'}{T} - \frac{q}{T} < 0 \qquad \text{d'où} \qquad q' < q.$$

La chaleur *absorbée* par la transformation réversible est la chaleur absorbée maxima ; on l'appelle *chaleur latente* de la transformation αβ ; on la désigne par L.

3° L'application du premier principe donne dans le cas présent :

$$\Delta U = Eq - \tau = Eq' - \tau' \quad \text{ou} \quad \frac{\tau - \tau'}{q - q'} = E > 0,$$ ce qui est d'accord avec les résultats précédents.

Théorème d'Helmholtz. $A - U = T\dfrac{dA}{dT}$.

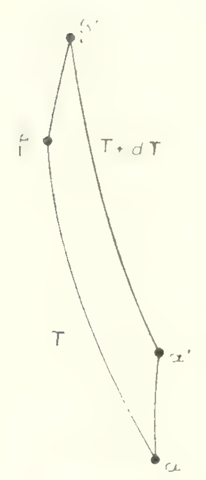


Fig. 13.

Considérons un cycle formé par deux isothermes :

1° αβ, à la température absolue T ;

2° α'β' à la température absolue T + dT

et deux adiabatiques αα', ββ' (fig. 13).

Le long du parcours αβ, la quantité de chaleur absorbée est Q, le travail exécuté est — A.

Le long de α'β', les quantités analogues sont (Q + dQ) ; — (A + dA). Le long du cycle fermé α'β'βαα', la quantité de chaleur totale absorbée est dQ, le travail exécuté total est — dA ; le principe de l'équivalence donne : $E\,dQ = -\,dA$.

Le principe de Carnot donne :

$$\frac{Q + dQ}{Q} = \frac{T + dT}{T}$$

ou :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T} ; \qquad \text{ou} \qquad dQ = Q\,\frac{dT}{T}$$

On a donc :

$$-\,dA = EQ\,\frac{dT}{T} ; \qquad \text{ou} \qquad EQ = -\,T\,\frac{dA}{dT}.$$

D'ailleurs : $U = EQ + A$; d'où la relation :

$$U = A - T\,\frac{dA}{dT} ;$$

on a aussi

$$S = -\frac{1}{E}\,\frac{dA}{dT} ; \qquad Q = -\frac{T}{E}\,\frac{dA}{dT}.$$

L'énergie utilisable n'a été définie ci-dessus que dans le cas des transformations isothermes. Gouy en a donné une définition générale (*Journal de Physique*, 1889).

Hypothèse de Nernst, ou troisième principe de la thermodynamique. — Nernst a conclu de nombreuses expériences faites à très basses températures que $\dfrac{dA}{dT}$ tend vers zéro quand la température tend vers le zéro absolu, U et A tendent donc vers une limite commune.

Calcul de A. — Dans certains cas, la fonction A est facilement calculable ; ainsi, considérons un gaz parfait ; $pv = RT$,

$$-dA = d\tau = pdv = -\frac{RT}{p}dp$$

$$A = RT \,\text{Log nép}\, p + C^{te}$$

Applications. — Les applications importantes des théorèmes ci-dessus sont nombreuses. — Signalons seulement l'une des plus célèbres.

Application aux piles réversibles. — Soit une pile *réversible* de force électromotrice e ; la température est supposée constante ; quand la quantité d'électricité m traverse la pile, le travail utilisable est me (1), donc $-A = me$. Soit U l'énergie interne, c'est une fonction de m.

La relation $U = A - T\frac{dA}{dT}$ donne :

$$U = -me + mT\frac{\partial e}{\partial T}$$

$$e = -\frac{U}{m} + T\frac{\partial e}{\partial T} \text{ (formule d'Helmholtz).}$$

En réalité, A et U ne sont définies qu'à une constante près ; mais il est bien évident que $-\frac{U}{m}$ est le quotient par m de la baisse d'énergie interne qui correspond au passage de la quantité d'électricité m ; cette baisse d'énergie interne se calcule par l'application de la loi de Faraday et les données thermochimiques. Ainsi, si les phénomènes chimiques se réduisent en définitive à la substitution d'un atome de zinc à un atome de cuivre dans un sulfate dissous, les tables thermochimiques donnent la variation thermique correspondante, d'où $-U$, en multipliant par E ; et la masse d'électricité correspondante est 2×96.600 coulombs.

D'où $-\frac{U}{m}$.

La formule $q = -\frac{T}{E}\frac{dA}{dT}$ donne : $q = m\frac{T}{E}\frac{\partial e}{\partial T}$.

En général, la force électromotrice e est fonction croissante de la température ; $\frac{\partial e}{\partial T}$ est positif ; q est positif, la pile absorbe de la chaleur pendant son fonctionnement.

(1) Nous négligeons le terme pdv.

Le travail utilisable em est la somme de deux termes :

1° La baisse de l'énergie interne, due aux phénomènes chimiques (1) ;

2° La quantité d'énergie $Eq = mT \frac{\partial e}{\partial T}$, que le *milieu extérieur* fournit à la pile ; et cette quantité d'énergie peut atteindre le quart de l'énergie utilisable totale.

II. TRANSFORMATIONS COMPENSÉES ET NON COMPENSÉES

Considérons un corps qui passe d'un état 0 à un état 1, par une certaine série H de transformations. Le corps s'est trouvé successivement en contact avec diverses sources, en nombre fini ou infini.

Soit dq la quantité de chaleur qu'il a reçue quand il s'est trouvé en contact avec une source dont la température absolue est T.

La somme $\sigma = \int_0^1 \frac{dq}{T}$ dépend en général non seulement de l'état initial 0 et de l'état final 1, mais de toute la série H.

Supposons que l'on puisse aussi passer de l'état 0 à l'état 1 par voie réversible ; soient S_0 et S_1 les valeurs de l'entropie dans les états 0 et 1. Pour cette transformation réversible, nous avons :

$$\int_0^1 \frac{dq}{T} = -\int_1^0 \frac{dq}{T} = S_1 - S_0.$$

Prenons le corps dans l'état 0 ; amenons-le dans l'état 1 par la transformation H et ramenons-le à l'état 0 par voie réversible : l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$ pour le cycle fermé est négative ou nulle :

$$\sigma + S_0 - S_1 \leq 0, \qquad \text{posons} : \sigma + S_0 - S_1 = -P$$

P étant un nombre positif, d'où :

$$\sigma = (S_1 - S_0) - P$$

P est nul si la transformation H est réversible.

La grandeur $\sigma = \int_0^1 \frac{dq}{T}$ est donc la somme de deux termes :

1° La variation $(S_1 - S_0)$ de l'entropie ; ce terme ne dépend que des états 0 et 1 ; son signe est quelconque. Il représente ce qu'on nomme la « transformation compensée » ;

(1) C'est ce qu'on appelle l'énergie chimique mise en jeu.

« Le terme — P, qui dépend de toute la série des transformations intermédiaires, P est toujours positif ; il est nul dans le cas de la réversibilité. Il correspond à la « transformation non compensée ».

Cas d'un système isolé. — Un système *isolé* ne peut recevoir de chaleur d'aucun corps ni en céder à aucun corps ; pour un tel système tous les dq sont nuls, $\sigma = 0$, donc $S_1 = S_0 + P > S_0$.

L'entropie d'un système isole ne peut jamais diminuer. — Elle reste constante si des transformations réversibles s'accomplissent ; elle croît si les transformations accomplies sont irréversibles.

Quand l'entropie est maximum, le système est en équilibre, et aucune transformation ne peut plus s'y produire.

Il serait imprudent d'appliquer ces considérations à l'univers, qui n'est pas un système fini.

III. — POTENTIELS THERMODYNAMIQUES (*Duhem*)

Considérons un système subissant des transformations à température constante T. Soit Q la quantité de chaleur qu'il absorbe au cours d'une série H de transformations, depuis l'état 0 jusqu'à l'état 1.

T étant constant, on a $\sigma = \int \frac{dq}{T} = \frac{Q}{T}$, d'où,

$$Q = T(S_1 - S_0) - PT \quad (P > 0).$$

$T(S_1 - S_0)$ est la « chaleur compensée », TP est la « chaleur non compensée ».

Formons le produit EQ qui est un travail :

$$(1) \qquad EQ = ET(S_1 - S_0) - EPT.$$

Soit τ le travail extérieur exécuté par le système au cours de la transformation H. Soient U l'énergie interne ; A, l'énergie libre ou utilisable. Nous avons :

$$(2) \qquad U_1 - U_0 = EQ - \tau.$$

$$A = U - ETS, \text{ d'où,}$$

$$(3) \qquad A_1 - A_0 = U_1 - U_0 - ET(S_1 - S_0).$$

Ajoutons membre à membre les trois équations (1), (2), (3) ; nous obtenons :

$$A_1 - A_0 = -\tau - EPT.$$

P étant positif (ou nul si la transformation est réversible), la condition de possibilité de toute transformation isotherme est :

$$(4) \qquad A_1 - A_0 + \tau \leq 0.$$

Nota. — L'énergie libre A s'appelle encore fonction caractéristique de Massien ou potentiel thermodynamique interne de Duhem.

Cas particulier. — Supposons que les forces extérieures qui agissent sur le système admettent un potentiel Ω ; le travail τ sera égal à la différence $\Omega_1 - \Omega_0$ des valeurs finale et initiale de la fonction Ω :

$$\tau = \Omega_1 - \Omega_0 .$$

La condition de possibilité exprimée par l'équation (4) devient :

$$A_1 - A_0 + \Omega_1 - \Omega_0 \leq 0.$$

La fonction $\Phi = A + \Omega$ est le *potentiel thermodynamique total* de Duhem.

On voit que pour toute transformation possible :

$$\Phi_1 - \Phi_0 \leq 0.$$

Le potentiel thermodynamique total Φ ne peut que diminuer.

Quand Φ est minimum, le système est dans un état d'équilibre stable : aucune transformation n'est plus possible pour lui à la température T considérée.

Cas particuliers

1° Si le volume est constant $\Omega = 0$, $\Phi = A$.

2° Si les forces exterieures se réduisent à une pression uniforme et constante et égale à H, la fonction Ω est égale à Hv, $\Phi = A + Hv$.

Degré de vivacité d'une transformation irréversible. — Supposons que le système puisse passer de l'état 0 à l'état 1 de deux façons : 1° par la série H de transformations irréversibles ;

2° par une série H′ de transformations réversibles.

Pour la série H, la chaleur absorbée est $Q = T(S_1 - S_0) - PT$ et le travail exécuté est :

$$\tau = A_0 - A_1 - ETP.$$

Pour la série H′ le travail exécuté est $\tau' = A_0 - A_1$; la différence

$$\tau' - \tau = ETP = \psi \ (> 0)$$

mesure l'écart qu'il y a entre le degré de réversibilité des deux réactions.

Une transformation réversible ne s'accomplit qu'avec une lenteur infinie par états d'équilibre successifs. Et plus on est loin de la réversibilité, plus la transformation est violente ; on peut dire que la quantité positive ψ mesure la vivacité de la transformation irréversible (II) ; plus ψ est grand, plus la transformation est vive.

La quantité de chaleur Q absorbée au cours de la transformation II a pour expression :

$$Q = T(S' - S) - \frac{\psi}{E}$$

et la quantité de chaleur *dégagée* est :

$$-Q = \frac{\psi}{E} - T(S' - S)$$

ψ est toujours positif, mais le signe de $(S' - S)$ est quelconque ; $-Q$ peut être positive ou négative.

Si la réaction est très vive, ψ est très grand, et le terme positif $\frac{\psi}{E}$ l'emporte sur l'autre, $-Q$ est positive : « toute réaction très vive dégage de la chaleur ». Si la réaction est lente, rapprochée de la réversibilité, ψ est petit, le signe de la chaleur dégagée est quelconque.

Remarque. — A basse température, d'après le principe de Nernst, la différence $A - U$ tend vers zéro quand la température s'abaisse. Or $A - U = -ETS$; donc les variations de la fonction TS deviennent nulles à basse température. Donc $-Q$ tend vers $\frac{\psi}{E}$, quantité positive.

D'après cela, on voit que le principe expérimental du *travail maximum*, de Berthelot, s'applique : 1° aux réactions accomplies à très basse température ; 2° aux réactions très vives.

IV. — ENONCÉ GÉNÉRAL ET CARACTÈRE DU SECOND PRINCIPE

Un système « isole » ne passe jamais deux fois par le même état. — Telle est la forme que Perrin et Langevin ont donnée au second principe de la thermodynamique. Cet énoncé très général embrasse tous les énoncés donnés ci-dessus. Ainsi le théorème sur l'entropie : « L'entropie d'un système isolé va sans cesse en croissant » n'est qu'une des formes du principe général.

L'exemple des oscillations d'un pendule ne peut être opposé à ce principe ; car on n'arrive jamais à supprimer tout à fait les frottements.

On tire immédiatement de l'énoncé général la conclusion suivante vérifiée par l'expérience :

Si dans un système isolé une transformation est réalisable spontanément, la transformation inverse ne l'est pas.

Les transformations réalisables spontanément sont les transformations *naturelles* de Clausius et de Brunhes.

— transformation de l'énergie mécanique ou électrique en chaleur.

— passage de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid.

Par exemple, la chute d'un poids dans un calorimètre à glace fondante provoque la fusion d'une certaine quantité de glace. Il n'arrive jamais spontanément que de l'eau se congèle dans le calorimètre pendant que le poids s'élève : on ne peut faire fonctionner une machine avec une seule source de chaleur. Nous retrouvons ainsi l'un des énoncés de Carnot.

Caractère du second principe. — Le principe de Carnot n'est qu'une loi statistique applicable seulement aux systèmes suffisamment complexes.

Ainsi, un petit grain de poussière placé dans l'eau descend, puis remonte spontanément, redescend, remonte encore, etc. (mouvement brownien). Le système peut passer un très grand nombre de fois par le même état ; les deux transformations inverses l'une de l'autre : descente du corpuscule, avec dégagement de chaleur ; ascension, avec emprunt de chaleur au liquide, sont toutes deux spontanément réalisables. Le principe de Carnot ne s'applique plus.

Le principe de Carnot résulte des lois du hasard appliquées à un système formé d'un grand nombre de particules. Il n'est pas absurde d'imaginer des êtres (démons de Maxwell) capables de déjouer les lois du hasard, et de tourner le principe de Carnot (1) capables par exemple de faire passer sans travail de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud.

Le principe de la conservation de l'énergie, au contraire, est une loi inéluctable.

Relations du second principe et des lois de la probabilité. — Considérons un système isolé à la température absolue T ; les travaux exécutés sont nuls ; nous avons avec des notations déjà employées :

(1) Voir : Appendice, Théorie cinétique.

$$[illegible] \qquad \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \qquad (1)$$

L'énergie totale du système isolé reste constante.

Quand l'entropie est maximum, le système est en équilibre.

Il existe une infinité d'états du système pour lesquels l'énergie a une valeur donnée ; de tous ces états, l'état d'équilibre est celui dont la probabilité p est maximum.

Boltzmann a reconnu que l'entropie S d'un système est une fonction de sa probabilité p ; il est arrivé à l'équation :

$$S = S_0 + k \text{ Log nep } p$$

(k est une constante universelle).

Démonstration de Planck. — Soit un système isolé formé de deux corps pouvant échanger leurs énergies calorifiques E_1 et E_2. L'énergie totale $E = E_1 + E_2$ reste constante. Soient :

p_1 la probabilité pour que le premier corps possède l'énergie E_1,

$$p_1 = f(E_1)$$

p_2 la probabilité pour que le second corps possède l'énergie E_2,

$$p_2 = [illegible](E_2)$$

la probabilité pour que les deux corps possèdent en même temps le premier l'énergie E_1, le second l'énergie E_2, est $p_1 p_2$.

Quand il y a équilibre $p_1 p_2$ est maximum, alors

$$\frac{dp_1}{p_1} + \frac{dp_2}{p_2} = 0.$$

D'ailleurs $E_1 + E_2 =$ const., donc $dE_1 = -dE_2$. D'où

$$\frac{1}{p_1}\frac{dp_1}{dE_1} = \frac{1}{p_2}\frac{dp_2}{dE_2}.$$

On en posant $r = \text{Log nep } p$:

$$\frac{dr_1}{dE_1} = \frac{dr_2}{dE_2}.$$

La température est uniforme dans le système en équilibre ; la fonction $\frac{dr}{dE}$ ou toute fonction de cette fonction peut être prise comme mesure de la température T.

Posons
$$k\frac{dr}{dE} = \frac{1}{T} \qquad (2)$$

(k étant une constante universelle).

En comparant les équations (1) et (2), on peut écrire :

$$\frac{dS}{dr} = k$$

d'où
$$S = S_0 + kr$$

V. — LA DÉGRADATION DE L'ÉNERGIE

Brunhes a beaucoup insisté récemment sur la distinction qu'il est essentiel de faire entre les diverses formes de l'énergie au point de vue de la *capacité de produire du travail mécanique*.

Il y a équivalence entre 1 calorie et 4 joules, 18 ; mais tandis que 4 joules, 18 de travail mécanique ou d'énergie cinétique peuvent être intégralement transformés en 1 calorie, il est impossible d'obtenir 4 joules, 18 de travail en empruntant 1 calorie à une source thermique ; on devra faire fonctionner une machine entre cette source et un condenseur à plus basse température ; et même si cette machine est parfaite, elle ne transformera en travail qu'une fraction de la calorie empruntée ; l'autre fraction, la plus importante en général, sera versée inutilement au condenseur.

Ainsi, bien qu'il y ait équivalence entre la chaleur et le travail, on est conduit à dire que la chaleur empruntée à une source est la forme inférieure, la moins avantageuse, de l'énergie.

L'énergie supérieure, entièrement *utilisable* sous forme de travail mécanique, revêt diverses formes, qui, sans aucune perte, sans aucun dégagement positif de chaleur, se transforment les unes dans les autres ou se transforment en travail.

Ce sont : l'énergie mécanique cinétique ou potentielle ; l'énergie mise en jeu par les courants électriques dans les conducteurs sans résistance ; l'énergie utilisable d'un gaz parfait comprimé ; l'énergie chimique mise en jeu dans les piles réversibles, et directement transformée en énergie électrique (1).

Ces diverses formes supérieures de l'énergie sont facilement transformées en énergie calorifique : l'énergie cinétique par frottement ou choc, l'énergie électrique par effet Joule. Les transformations naturelles se font toujours dans ce sens-là, qui correspond à une dégradation de l'énergie, ou une perte d'énergie utilisable.

Lorsqu'on possède une source froide à la température T_2, la chaleur

(1) Dans le cas où aucune variation thermique ne se produit ; en général, nous savons que la pile se refroidit en fonctionnant ; son *rendement* au sens pratique du mot se trouve encore augmenté ; l'énergie utilisable est plus grande que l'énergie chimique mise en jeu.

L'énergie utilisable recueillie ainsi est incomparablement plus grande que celle que l'on obtiendrait en brûlant le zinc de la pile, par exemple, dans le foyer d'une machine thermique ; autrement dit, si l'on convertit d'abord l'énergie chimique en chaleur, on perd une très grande partie de l'énergie utilisable.

empruntée à une source chaude à la température T peut s'appeler énergie de *qualité* inférieure. Plus l'écart de température $T_1 - T_2$ est faible, plus cette énergie est de mauvaise *qualité* au point de vue de la propriété de produire du travail mécanique : une calorie prise à [illegible] est de meilleure qualité qu'une calorie prise à 100°.

L'énergie chimique qui ne se manifeste que par un dégagement de chaleur (réactions exothermiques) ; l'énergie calorifique rayonnée ou transmise par un corps chaud sur un corps froid sont des formes dégradées de l'énergie.

Les êtres vivants transforment directement une partie de l'énergie chimique provenant de la combustion de leurs aliments en énergie mécanique sans convertir d'abord en chaleur cette énergie chimique. « Les êtres vivants ont pour rôle de ralentir la dégradation de l'énergie dans le monde » (Brunhes).

Dans un système *isolé*, l'énergie totale reste invariable, mais l'énergie utilisable décroît (1) ; le système tend vers le repos, l'homogénéité et l'uniformité absolue de température ; quand il a atteint cet état, le système est « mort » ; il n'y a plus en aucune de ses parties, d'énergie utilisable. — Si l'on vient ensuite à mettre en contact ce système avec un autre à température plus basse, le déséquilibre de température produit la diversité et le mouvement jusqu'à ce que l'énergie utilisable soit de nouveau dissipée.

(1) [illegible] c'est l'énergie totale ; il y a quelque chose qui se perd : c'est l'énergie utilisable, celle qui, pratiquement, nous intéresse (Bernard Brunhes, *La dégradation de l'énergie*, Paris, Flammarion).

CHAPITRE VI

FORMULES GÉNÉRALES DÉDUITES DES DEUX PRINCIPES

I. — FORMULES DITES DE CLAPEYRON

Considérons un système de masse 1 gramme où la pression p, le volume v et la température *absolue* T sont liés par une relation :

$$f(p, v, T) = 0.$$

Il n'y a dans ce système que deux variables indépendantes : on choisit soit T et v ; soit T et p.

Supposons *réversibles* les transformations subies par le système.

1° *Variables T et v.*

Si T varie de dT et v de dv, le système absorbe la quantité de chaleur : $dq = cd\mathrm{T} + ldv$.

L'énergie interne varie de :

$$d\mathrm{U} = \mathrm{E}dq - pdv = \mathrm{E}cd\mathrm{T} + (\mathrm{E}l - p)dv.$$

L'entropie varie de :

$$d\mathrm{S} = \frac{dq}{\mathrm{T}} = \frac{c}{\mathrm{T}}\,d\mathrm{T} + \frac{l}{\mathrm{T}}\,dv.$$

1° Appliquons le premier principe : dU est une différentielle totale exacte :

$$\mathrm{E}\frac{\partial c}{\partial v} = \mathrm{E}\frac{\partial l}{\partial \mathrm{T}} - \frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}} \qquad (1)$$

2° Appliquons le second principe : dS est une différentielle totale exacte :

$$\frac{1}{\mathrm{T}}\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{1}{\mathrm{T}^2}\left[\mathrm{T}\frac{\partial l}{\partial \mathrm{T}} - l\right];$$

ou :

$$\mathrm{E}\frac{\partial c}{\partial v} = \mathrm{E}\frac{\partial l}{\partial \mathrm{T}} - \mathrm{E}\frac{l}{\mathrm{T}} \qquad (2)$$

La comparaison des équations (1) et (2) donne :

$$l = \frac{T}{E}\frac{\partial p}{\partial T} \tag{3}$$

et la formule (2) donne alors $\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{T}{E}\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$.

La formule (3), très importante, est appelée formule de Sir W. Thomson ou première formule de Clapeyron. Nous l'avions déjà obtenue ci-dessus (Voir : *Fonction de Carnot*).

2° Variables T et p.

Si T varie de dT et p de dp, le système absorbe la quantité de chaleur $dq = C\,dT + h\,dp$.

L'énergie interne varie de dU :

$$dU = E\,dq - p\,dv = \left(EC - p\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT + \left(Eh - p\frac{\partial v}{\partial p}\right)dp.$$

L'entropie varie de dS :

$$dS = \frac{C}{T}\,dT + \frac{h}{T}\,dp.$$

dU et dS sont des différentielles totales exactes ; d'où les relations :

(1) $$E\frac{\partial C}{\partial p} - \frac{\partial v}{\partial T} = E\frac{\partial h}{\partial T},$$

(2) $$\frac{\partial C}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial T} - \frac{h}{T}.$$

La comparaison des équations (1) et (2) donne :

$$h = -\frac{T}{E}\frac{\partial v}{\partial T}.$$

Cette formule très importante est souvent appelée deuxième formule de Clapeyron.

La formule (2) donne alors $\frac{\partial C}{\partial p} = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$.

3° Cas d'un système univariant.

Supposons le système univariant et divisé en deux phases en équilibre. La pression est alors fonction de la température ; laissons la température invariable, la pression reste aussi invariable. Fournissons de la chaleur au système : l'une des phases se développe aux

dépens de l'autre ; les transformations de cette espèce sont souvent réversibles.

Premier exemple. — Soit le système eau liquide, vapeur saturante. Si la température T est constante la pression est égale à la tension maxima, uniquement fonction de T. Si l'on fournit de la chaleur au système en maintenant constantes T et p, l'eau liquide se vaporise. Si l'on retire de la chaleur, l'eau vapeur se condense.

Deuxième exemple. — Soit le système glace-eau liquide. Si la pression p est constante, la température T est aussi invariable. Si l'on fournit de la chaleur au système en maintenant constantes T et p, la glace fond. Si l'on retire de la chaleur, l'eau se congèle.

On peut encore citer comme exemples la transformation réversible de glace en vapeur (sublimation) ; de soufre octaédrique en soufre prismatique, etc.

Pour faire passer 1 gramme du corps du premier état au second il faut lui fournir une quantité de chaleur L. L est nommée chaleur de vaporisation, chaleur de fusion, chaleur de sublimation, etc., suivant les cas.

Soient u et u' les volumes occupés par 1 gramme du corps respectivement dans le premier et dans le second état, à la température et à la pression fixes considérées.

p, $\frac{\partial p}{\partial T}$, u, u' et L sont uniquement fonction de T. On a :

$$L = \int dq = \int c\,dT + \int l\,dv$$

T restant invariable, $\int c\,dT$ est nul

$l = \frac{T}{E}\frac{\partial p}{\partial T}$ reste invariable pendant la transformation :

$$\int dv = u' - u.$$

Donc,
$$L = \frac{T}{E}\frac{\partial p}{\partial T}(u' - u).$$

Cette formule est nommée troisième formule de Clapeyron. Nous en rencontrerons plus loin de nombreuses applications.

II. — FORMULE DONNANT C − c

Nous avons déjà obtenu (chapitre III) les formules :

$$C - c = l\frac{\partial v}{\partial t} \quad \ldots \quad h\frac{\partial p}{\partial t}.$$

L'application des formules de Clapeyron donne :

$$C - c = \frac{T}{E}\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial T}$$

III. — GÉNÉRALISATION DES FORMULES DE CLAPEYRON

Dans un système fluide où s'accomplissent des transformations réversibles, on choisit pour variables indépendantes la température absolue T et une autre variable x. La différentielle du travail extérieur est :

$$p\,dv = p\left(\frac{\partial v}{\partial x}dx + \frac{\partial v}{\partial T}dT\right).$$

Posons $$dq = \lambda\,dx + c\,dT$$

En écrivant que dU et dS sont des différentielles totales exactes, on obtient :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\lambda}{T} = \frac{1}{E}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right); \qquad \text{d'où } \lambda, \frac{\partial c}{\partial x}, \text{ etc.}$$

Si par exemple $x = p$, T et p étant variables indépendantes, $\frac{\partial p}{\partial T} = 0$, on retrouve la seconde formule de Clapeyron.

IV. — CALCUL DES DÉRIVÉES PARTIELLES DE L'ÉNERGIE INTERNE

Considérons encore un système de masse 1 gramme où il existe entre la pression p, le volume v, et la température absolue T une relation $f(p, v, T) = 0$, et où des transformations réversibles s'accomplissent.

1° *Les variables indépendantes sont T et v.*

La pression p et l'énergie interne U sont fonctions de T et de v.

$$dq = c\,dT + l\,dv$$
$$dU = Ec\,dT + (El - p)\,dv$$

d'où les relations :

(1) $$\frac{\partial U}{\partial T} = Ec$$

(1 *bis*) $$\frac{\partial U}{\partial v} = El - p = T\frac{\partial p}{\partial T} - p$$

ceci en vertu de la première formule de Clapeyron.

$\frac{\partial U}{\partial T}$ ne peut être nulle ; $\frac{\partial U}{\partial v}$ est identiquement nulle si l'on a : $l = \frac{p}{E}$, ou encore $T \frac{\partial p}{\partial T} = p$.

L'intégration de cette équation donne :

$$p = T\varphi(v).$$

$\varphi(v)$ étant une fonction quelconque du seul volume. D'où le théorème :

La condition nécessaire et suffisante pour que l'énergie interne soit fonction de la température seule s'exprime par l'une ou l'autre des relations équivalentes :

$$l = \frac{p}{E}; \qquad p = T\varphi(v).$$

A volume constant, la pression croît proportionnellement à la température absolue. C'est en particulier le cas des gaz parfaits.

Dans le cas où la condition ci-dessus est remplie, comme $\frac{dU}{dT}$ n'est fonction que de T, la chaleur spécifique c ne dépend que de la température.

Pression intérieure. — La fonction $H = T \frac{\partial p}{\partial T} - p$ égale à $\frac{\partial U}{\partial v}$ est quelquefois appelée *pression intérieure*.

Si la température est constante, la variation d'énergie interne est Hdv ; on peut dire que cette variation représente le travail de la pression intérieure.

Dans le cas où l'énergie n'est fonction que de T, la pression intérieure est nulle ; c'est le cas des gaz parfaits.

2° *Les variables indépendantes sont* T *et* p.

U et v sont fonctions de T et de p.

$$dq = CdT + hdp = CdT - \frac{T}{E}\frac{\partial v}{\partial T}dp.$$

$$pdv = p\left(\frac{\partial v}{\partial T}dT + \frac{\partial v}{\partial p}dp\right).$$

$dU = Edq - pdv$; donc :

$$\frac{\partial U}{\partial T} = EC - p\frac{\partial v}{\partial T} \qquad \text{(II)}$$

$$\frac{\partial U}{\partial p} = -T\frac{\partial v}{\partial T} - p\frac{\partial v}{\partial p} \qquad \text{(II } bis\text{)}$$

Remarque — Comparons les équations (I) et (II) dans le cas où U ne dépend que de T.

En égalant alors les deux valeurs obtenues pour $\frac{\partial U}{\partial T}$, nous trouvons :

$$E(C - c) = p\frac{\partial v}{\partial T}.$$

Autre remarque. — La condition nécessaire et suffisante pour que U ne soit fonction que de T s'obtient en intégrant l'équation :

$$T\frac{\partial v}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial p} = 0.$$

v doit être uniquement fonction de $\frac{p}{T}$, ce qui revient à écrire $p = T \cdot f(v)$; nous retombons sur le résultat précédemment obtenu.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DES GAZ PARFAITS

On a longtemps appelé gaz parfaits : l'hydrogène, l'air, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone pris à la température ordinaire ou à des températures plus hautes et à la pression atmosphérique ou à des pressions plus basses ; les autres gaz et les vapeurs pris à une température beaucoup plus haute que la température critique et à une pression beaucoup plus basse que la pression critique.

Tant qu'on ne recherche pas dans les mesures une haute précision, on trouve que les gaz parfaits suivent plusieurs lois très simples.

1° *Loi de Mariotte.* — Le produit pv de la pression par le volume d'une masse donnée de gaz n'est fonction que de la température.

2° *Lois de Gay-Lussac.* — Si l'on construit avec divers gaz parfaits des thermomètres centigrades, les uns à volume constant, les autres à pression constante, ces thermomètres définissent une seule et même échelle centigrade dite « échelle des gaz parfaits ». Si l'on mesure les températures dans cette échelle, on trouve que les coefficients de dilatation sous pression constante et les coefficients d'accroissement de pression sous volume constant sont égaux à $\frac{1}{273}$, pour tous les gaz parfaits, toutes les pressions, toutes les températures.

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac sont réunies dans une formule unique (équation caractéristique des gaz parfaits) :

$$pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

ou

$$pv = R(t + 273)$$

en posant

$$R = \frac{p_0 v_0}{273}$$

(t température centigrade dans l'échelle des gaz parfaits, v_0 volume occupé par la masse considérée sous la pression p_0).

Nous supposerons toujours que la masse de gaz est 1 gramme ; v est le volume spécifique.

Calcul de R. — Soit un gaz parfait de masse moléculaire M. À 0° centigrade, sous la pression atmosphérique $p = \frac{76}{[illegible]}$ [illegible], le volume de M grammes est [illegible]; le volume de 1 gramme est :

$$v_0 = \frac{[illegible]}{M}$$

d'où

$$R = \frac{[illegible]}{[illegible]} \cdot \frac{[illegible]}{M} \text{ C. G. S.}$$

L'équivalent mécanique de la calorie est E = 4,18 [illegible] C. G. S.

$$R = [illegible] \cdot \frac{1}{M}.$$

On écrit très souvent $R = \frac{[illegible]}{M}$.

Pour l'hydrogène M = [illegible], pour l'oxygène M = [illegible], pour l'azote et l'oxyde de carbone M = [illegible]. Pour l'air sec R = [illegible].

3° *Loi des chaleurs spécifiques.* — Les deux chaleurs spécifiques C et c d'un gaz parfait sont des constantes.

Nous en avons déjà donné les valeurs.

4° *Loi de Joule.* — L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Joule a montré que si un gaz parfait se détend dans le vide, sans produire de travail extérieur, la température reste constante et la chaleur absorbée est nulle. La variation d'énergie interne $Eq - \tau$ est donc nulle ($\tau = 0$, $q = 0$). Seul le volume a varié ; donc $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$. U n'est fonction que de T.

Description sommaire de l'expérience. — Deux réservoirs A et B sont plongés dans un même calorimètre ; ils sont reliés par une tubulure munie d'un robinet. A renferme un gaz parfait ; on a fait le vide dans B. On ouvre le robinet : une partie du gaz de A emplit B. L'eau du calorimètre reste à la même température. Aucun travail extérieur n'a été exécuté ; aucune variation thermique, aucune absorption de chaleur ne se produisent. Donc l'énergie interne du gaz n'a pas varié.

Si l'on place A et B dans des calorimètres séparés, on trouve que A se refroidit et que B s'échauffe ; la quantité de chaleur absorbée par A est égale à celle que B dégage.

Expressions analytiques de la loi de Joule. — D'après un

théorème démontré ci-dessus, la loi de Joule s'exprime par l'une ou l'autre des relations équivalentes :

$$t = \frac{p}{E} ; \quad p = T\varphi(v).$$

T, température absolue ; $\varphi(v)$, fonction du seul volume spécifique.

On voit que les lois de Mariotte, de Gay-Lussac et de Joule ne sont pas indépendantes ; les lois de Mariotte et de Gay-Lussac conduisent à l'équation caractéristique :

$$pv = \frac{p_0v_0}{273}(t + 273),$$

cas particulier de l'équation $p = T\varphi(v)$.

Posons $\varphi(v) = \frac{R}{v}$, R étant une constante. Fixons à 273 la température absolue de la glace fondante ; nous obtenons :

$$R = \frac{p_0v_0}{273} \text{ et } T = t + 273.$$

Donc : 1° la température absolue est égale à la température centigrade de l'échelle des gaz parfaits plus 273° ; — 2° la loi de Gay-Lussac est une conséquence des lois de Joule et de Mariotte.

Autre énoncé de la loi de Joule. — *Lorsqu'une masse donnée d'un gaz parfait subit une transformation réversible quelconque, si la température finale est égale à la température initiale, il y a équivalence entre la quantité de chaleur q absorbée par le gaz et le travail extérieur τ accompli.*

En effet, la variation d'énergie interne $Eq - \tau$ est nulle, puisque l'énergie n'est fonction que de la température.

On peut dire encore : si le volume final est inférieur au volume initial, détendons le gaz dans le vide pour le ramener au volume initial ; cela se fait sans absorption de chaleur ni production de travail ; le système est revenu à l'état initial ; donc $Eq - \tau = 0$. Si le volume final est supérieur au volume initial, il suffit de considérer la transformation inverse ; pour celle-ci, la démonstration précédente est applicable : $-Eq = -\tau$, donc $Eq = \tau$.

Cas particulier. — Le gaz subit une détente *isotherme*.

$$pv = RT = C^{te}.$$

$$d\tau = p\,dv = -RT\frac{dp}{p}.$$

Si la pression passe de p_0 à p_1, le travail exécuté est

$$-\int p\,dv = -RT \text{ Log nep} \frac{p}{p_0}.$$

L'énergie utilisable a donc pour expression : $A = RT$ Log nep p + Cte. C'est une fonction croissante de p.

La quantité de chaleur absorbée pendant la détente est :

$$q = \frac{RT}{E} \text{ Log nep} \frac{p_0}{p_1}.$$

Théorème de Robert Mayer. — Nous avons démontré la formule

$$E(C - c) = p\frac{\partial v}{\partial T}$$

applicable au cas où l'énergie interne ne dépend que de T.

Pour les gaz parfaits $\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p}$; donc $E(C - c) = R$.

$C - c = \frac{R}{E}$; c'est la formule de Robert Mayer.

Autre démonstration. — Recourons à la représentation graphique de Clapeyron (fig. 14). Dans le système d'axes Ov, Op, le point α représente l'état d'un gramme du gaz parfait. La température absolue est T.



Fig. 14.

1° Si à volume constant nous élevons de dT la température du gaz, le point figuratif s'élève de $\alpha\beta = \frac{\partial p}{\partial T}dT$. La chaleur absorbée est $c\,dT$.

2° Reprenons le gaz dans l'état α. Si à pression constante nous élevons de dT sa température, le point figuratif se déplace parallèlement à Ov, de la longueur $\alpha\gamma = \frac{\partial v}{\partial T}dT$. La chaleur absorbée est $C\,dT$.

Les points β et γ sont sur une même isotherme, qui correspond à la température $T + dT$.

3° Reprenons le gaz dans l'état α. Faisons-lui parcourir le cycle fermé $\alpha\beta\gamma\alpha$ (Entre β et γ, le point figuratif suit l'isotherme).

Les quantités de chaleur absorbées sont : $+ c dT$ le long de $\alpha\beta$; $- C dT$ le long de $\gamma\alpha$. Le long de l'isotherme $\beta\gamma$, le gaz a absorbé, en vertu de la loi de Joule, une quantité de chaleur équivalente au travail extérieur accompli. Or ce travail est $p \times \beta\gamma = p \frac{\partial v}{\partial T} dT$.

La quantité de chaleur absorbée le long du cycle fermé est donc :

$$dq = \left(c - C + \frac{p}{E}\frac{\partial v}{\partial T}\right) dT.$$

En vertu du principe de l'équivalence, $dq = \frac{a}{E}$, a désignant l'aire du cycle ; cette aire est un infiniment petit du second ordre, négligeable devant les infiniment petits du premier ordre.

Donc $dq = 0$. Donc $C = c + \frac{p}{E}\frac{\partial v}{\partial T}$.

Or $pv = RT$; $\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p}$; d'où l'équation de Mayer : $C - c = \frac{R}{E}$.

On s'est servi de cette relation pour calculer E.

$\frac{R}{E}$ étant très sensiblement égal à $\frac{2}{M}$, on écrit souvent : $C - c = \frac{2}{M}$.

En particulier, pour les gaz parfaits monoatomiques, on a sensiblement :

$$C = \frac{5}{M}, \quad c = \frac{3}{M}.$$

Pour les gaz parfaits diatomiques : $C = \frac{7}{M}$, $c = \frac{5}{M}$.

La formule de Mayer est donc vérifiée.

Expression de l'énergie interne. — Nous avons démontré la relation $\frac{dU}{dT} = Ec$.

U n'étant fonction que de T, c n'est fonction que de T. *L'expérience montre que c est une constante.* En vertu de la relation de Mayer, il en est de même de C.

L'énergie interne est une fonction linéaire de la température

$$U = U_0 + EcT.$$

Remarque au sujet de l'énergie utilisable. — Il est très important de remarquer que l'*énergie utilisable* A peut recevoir, à température constante, telle augmentation que l'on désire. On a en effet :

$$X = \mathrm{RT}\ \mathrm{Log\ nep}\ p + C^{te}$$

Pour une masse de gaz parfait que l'on comprime de plus en plus d'une façon isotherme, l'énergie interne ne change pas, mais l'énergie utilisable croît autant qu'on le désire. L'air comprimé est un accumulateur d'énergie utilisable.

La détente dans le vide sans travail extérieur et sans variation thermique (expérience de Joule) ne produit aucune variation d'énergie interne, *mais elle produit une diminution de l'énergie utilisable*. Pour ramener le gaz à l'état initial, on est obligé de dépenser du travail mécanique (forme supérieure d'énergie); on ne reçoit en échange que de la chaleur (forme inférieure d'énergie).

Autres formules. — I. — L'application de la seconde formule de Clapeyron donne : $h = -\frac{v}{\mathrm{T}}$.

II. — La différentielle de l'entropie peut s'écrire, en prenant v et T pour variables :

$$dS = \frac{c}{\mathrm{T}}\,d\mathrm{T} + \frac{p\,dv}{\mathrm{E}\,\mathrm{T}} = \frac{c}{\mathrm{T}}\,d\mathrm{T} + \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{E}}\frac{dv}{v}$$

En intégrant, et en désignant par S_0 une certaine constante, on a :

$$S - S_0 = c\ \mathrm{Log\ nep}\ \mathrm{T} + \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{E}}\ \mathrm{Log\ nep}\ v$$

On trouve de même, si les variables sont p et T :

$$S - S_0 = C\ \mathrm{Log\ nep}\ \mathrm{T} - \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{E}}\ \mathrm{Log\ nep}\ p$$

Si dans l'une ou l'autre de ces deux formules on remplace T par $\frac{pv}{\mathrm{R}}$ et R par $\frac{C - c}{\mathrm{E}}$, on obtient :

$$S - S_0' = c\ \mathrm{Log\ nep}\ p + C\ \mathrm{Log\ nep}\ v = c\ \mathrm{Log\ nep}\left(pv^{\frac{C}{c}}\right),$$

S_0' étant une constante arbitraire.

Adiabatiques des gaz parfaits. — Comprimons ou détendons adiabatiquement une masse donnée d'un gaz parfait. Aucune quantité de chaleur n'étant absorbée par le gaz, $\int \frac{dq}{\mathrm{T}} = 0$, l'entropie reste constante. Donc le produit

$$pv^{\frac{C}{c}}$$

reste constant. Posons $\frac{C}{c} = \gamma$. L'équation de toute adiabatique du gaz parfait considéré est $pv^\gamma = C^{te}$.

Autre mode de calcul. — Partons de l'expression de dq :

$$dq = cdT + ldv = cdT + \frac{p}{E}dv$$

$dq = 0$; donc :

$$(1) \qquad EcdT + pdv = 0.$$

D'ailleurs, en différentiant l'équation caractéristique $pv = RT$ nous obtenons :

$$pdv + vdp = RdT$$

$R = E(C - c)$; d'où l'équation :

$$(2) \qquad pdv + vdp = E(C - c)dT.$$

Retranchons membre à membre les équations (1) et (2) :

$$(3) \qquad vdp = ECdT.$$

La comparaison des équations (1) et (3) donne :

$$-Cpdv = cvdp.$$

Posons $\frac{C}{c} = \gamma$; nous obtenons : $\gamma\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0$; d'où, en intégrant :

$$pv^\gamma = C^{te}.$$

Fig. 15

Courbes adiabatiques. — Un point A du diagramme de Clapeyron a pour abscisse v et pour ordonnée p ; le gaz a dans cet état la température absolue $T = \frac{pv}{R}$ (fig. 15)

Par le point A passe une isotherme, c'est l'hyperbole équilatère $pv = C$, et une adiabatique $pv^{\gamma} = C'$. Les coefficients angulaires des tangentes en A à ces deux courbes sont $-\frac{p}{v}$ pour l'isotherme et $-\gamma\frac{p}{v}$ pour l'adiabatique; en valeur absolue, c'est ce dernier coefficient qui est le plus grand; la courbe adiabatique est plus redressée que l'isotherme. Elle admet d'ailleurs elle aussi Ov et Op pour asymptotes.

Variation de température produite par une détente ou une compression adiabatique. — Soit une masse donnée d'un gaz parfait qui passe adiabatiquement de l'état $p_0v_0T_0$ à l'état $p_1v_1T_1$ (T_0, T_1, températures absolues). Nous avons :

(1) $$p_0v_0 = RT_0$$
(2) $$p_1v_1 = RT_1$$

(3) $$p_0v_0^{\gamma} = p_1v_1^{\gamma} \qquad \left(\gamma = \frac{C}{c}\right)$$

Divisons membre à membre les équations (1) et (2) :

(4) $$\frac{T_1}{T_0} = \frac{p_1v_1}{p_0v_0}.$$

L'équation (3) peut s'écrire successivement :

$$\frac{p_1v_1^{\gamma}}{p_0v_0^{\gamma}} = 1, \qquad \left(\frac{p_1v_1}{p_0v_0}\right)^{\gamma} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\gamma-1}.$$

$$\frac{p_1v_1}{p_0v_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

D'où, en comparant avec l'équation (4) :

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Pour l'air et les gaz parfaits diatomiques :

$$\gamma = \frac{7}{5}; \qquad \frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{2}{7}; \qquad \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{2}{7}}.$$

Prenons pour température initiale 27° centigrades, soit 300° absolus. — 1° Si l'on comprime adiabatiquement l'air de 1 atmosphère à 100 atmosphères, la température finale est :

$$T_1 = 300 \times 100^{\frac{2}{7}} = 1.117^\circ \text{ absolus} = 844^\circ \text{ centigrades.}$$

2° Si l'on détend adiabatiquement l'air de 1 atmosphère à $\frac{1}{10}$ d'atmosphère, la température finale est :

$$T_1 = 300 \times 10^{-\frac{2}{7}} = 155^\circ \text{ absolus} = -118^\circ \text{ centigrades.}$$

Travail pendant la détente adiabatique. — Il s'agit de calculer le travail :

$$\tau = -\int_{v_0}^{v_1} p\,dv.$$

De la formule :

$$pv^\gamma = p_0 v_0^\gamma \quad \text{on tire :} \quad dv = -\frac{p_0^{\frac{1}{\gamma}} v_0}{\gamma}\, p^{-\frac{1}{\gamma}-1}\, dp.$$

D'où

$$\tau = \frac{1}{\gamma - 1} p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right].$$

On peut encore écrire

$$\tau = \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{T_1}{T_0} \right].$$

Formule de Reech. — Faisons subir à une masse donnée d'un gaz parfait une détente ou une compression adiabatique. La pression passe de p_0 à p_1, le volume qui était v_0 devient v_1, la température qui était T_0 devient T_1.

L'équation $p_1 v_1^\gamma = p_0 v_0^\gamma$ peut s'écrire :

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v_1} \right)^\gamma$$

ou encore :

$$\gamma = \frac{\log \frac{p_1}{p_0}}{\log \frac{v_0}{v_1}}$$

les logarithmes étant pris dans un système de base quelconque.

Ramenons maintenant la température à sa valeur initiale T, sans changer le volume, qui reste v'. La pression devient p_2. L'application de la loi de Mariotte donne :

$$p v' = p_2 v, \qquad \text{d'où} \quad \frac{v'}{v} = \frac{p_2}{p}.$$

D'où la formule :

$$C = \frac{\log \frac{p}{p_1}}{\log \frac{v'}{v}} = \frac{\log p - \log p_1}{\log p_2 - \log p} \tag{1}$$

Dans l'expérience de Clément et Desormes, on a une masse de gaz à la température T, sous une pression H + h un peu plus grande que la pression atmosphérique H, $p = H + h$. On détend très brusquement et par conséquent d'une façon adiabatique cette masse de gaz, sa pression devenant égale à la pression atmosphérique $p_1 = H$. On laisse ensuite le gaz revenir à la température initiale T ; la pression devient $p_2 = H + h'$.

h et h' sont donnés par un manomètre à air libre.

La formule ci-dessus, qui nous donne C, peut s'écrire :

$$C = \frac{\log\left(1 + \frac{h}{H}\right)}{\log\left(1 + \frac{h}{H}\right) - \log\left(1 + \frac{h'}{H}\right)}$$

Si $\frac{h}{H}$ et $\frac{h'}{H}$ sont petits, on peut développer les logarithmes en série et s'arrêter au second terme. On peut prendre les logarithmes dans le système népérien. On a : $\log(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}$;

d'où :

$$C = \frac{h}{h - h'}. \tag{2}$$

C'est la formule de Reech. Nous avions établi la formule (2) dans un précédent chapitre pour un corps *quelconque* subissant une compression ou une détente infiniment petite.

La formule (1) ne s'applique qu'aux gaz parfaits, mais elle est valable pour des compressions quelconques.

PROBLÈME

Un gramme d'hydrogène est enfermé dans un corps de pompe à 0° sous la pression atmosphérique normale. Son volume est 11l,15. Quel travail faut-il dépenser pour le comprimer jusqu'à la pression 75 atmosphères = 76.10⁶ C. G. S. : 1° à température constante, 2° adiabatiquement :

Le gaz ayant été comprimé adiabatiquement, on se propose de ramener à 0° sa température :

1° Si l'on maintient constante la pression de 75 atmosphères, quel travail faut-il exécuter et quelle est la quantité de chaleur dégagée ?

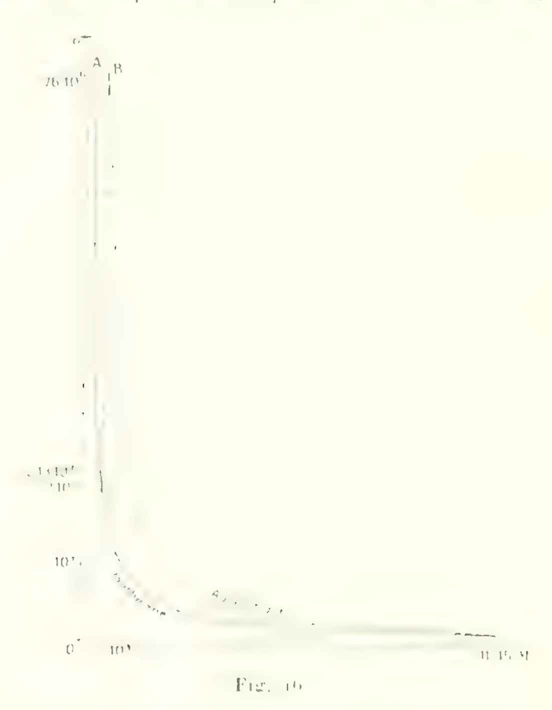


Fig. 16

2° Si l'on maintient le volume constant, quelle est la pression finale, quelle est la quantité de chaleur dégagée ?

Calculer la pression, le volume, la température absolue, l'énergie et l'entropie pour les trois points remarquables du diagramme (fig. 16). On donnera la valeur 0 à l'énergie et à l'entropie dans l'état initial. On supposera que l'hydrogène est un gaz parfait.

On prendra C = [illegible], γ = [illegible].

Solution. — Dans le cas d'une compression isotherme, [illegible] absolus

(1) $$pv = RT = [illegible]$$

$$[illegible]\ 1{,}0136 \times 10^6 \times \frac{76}{75} \times [illegible] = [illegible] \times 10^{[illegible]} \text{ unités C. G. S.}$$

En différentiant l'équation (1), nous trouvons :

$$v\,dp = -p\,dv.$$

Le travail à exécuter pour comprimer le gaz jusqu'à 75 atmosphères est :

$$\mathcal{C} = -\int p\,dv = \int v\,dp$$

$$\mathcal{C} = p_0v_0 \int_{1\,\text{atm}}^{75\,\text{atm}} \frac{dp}{p} = [illegible] = 4\,880 \text{ joules.}$$

Le travail exécuté réellement est un peu plus petit à cause de l'aide apportée par la pression atmosphérique ; cette aide est égale au produit de p_0 par la variation de volume.

Le volume final est $\frac{v_0}{75} = [illegible]$.

L'aide apportée par la pression atmosphérique est :

$$\frac{76}{75} \times [illegible] = 1\,114 \text{ joules.}$$

Le travail à exécuter réellement est donc :

$$4\,880 - 1\,114 = 3\,766 \text{ joules.}$$

Dans le cas d'une compression adiabatique, nous savons que :

$$pv^\gamma = p_0v_0^\gamma$$

$$\gamma = [illegible] = \frac{7}{5}.$$

D'où :

$$v = v_0\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma}}.$$

Le travail exécuté pour comprimer le gaz jusqu'à 75 atmosphères est :

$$\mathcal{C}_a = \int v\,dp = \frac{p_0v_0\gamma}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right] = \frac{7}{2}p_0v_0\left[75^{\frac{2}{7}} - 1\right] = [illegible]$$

Cherchons la température finale T. Nous avons :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 75^{\frac{2}{7}}$$

La température finale est :

$$T_1 = 273 \times 75^{\frac{2}{7}} = 937^{\circ} \text{ absolus ou } 664^{\circ} \text{ centigrades.}$$

Le volume final est $v = v_0 \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 510^{cm^3},4.$

Pour avoir le travail exécuté en réalité, il faudrait retrancher de $\mathcal{C}$, l'aide apportée par la pression atmosphérique :

$$\frac{76}{75}\, 10^{[illegible]} (11.150 - 510,4) = 1.078 \text{ joules.}$$

Le gaz ayant été comprimé adiabatiquement, on se propose de ramener à 0° sa température.

1° On maintient constante la pression 75 atmosphères.

Le travail à exécuter est égal au produit de cette pression par la variation de volume. Nous avons vu que le volume à 0°, sous la pression 75 atmosphères, était $148^{cm^3},6$.

Le travail cherché est donc :

$$76 \times 10^{[illegible]} (510,4 - 148,6) = 2.750 \text{ joules}$$

(on doit, d'ailleurs, en retrancher le travail de la pression atmosphérique).

La quantité de chaleur dégagée est égale au produit de C par la variation de température, c'est-à-dire à :

$$664 \times \frac{7}{2} = 2.324 \text{ calories}$$

en admettant que C soit le même à la pression 75 atmosphères qu'à la pression atmosphérique.

2° On maintient constant le volume, que nous avons trouvé égal à $510^{cm^3},4$.

La pression finale est :

$$p_1 = \frac{p_0 v_0}{510,4} = 22,13 \times 10^{6} \text{ baryes} = 21,84 \text{ atmosphères.}$$

La quantité de chaleur dégagée est égale au produit de c par la variation de température :

$$664 \times \frac{5}{2} = 1.660 \text{ calories}$$

(en admettant que c reste constant).

Calculons les valeurs de la pression, du volume, de la température, de l'énergie interne et de l'entropie pour les points remarquables du diagramme.

1° Au point A après la compression isotherme.

[illegible]

[illegible]

[illegible] énergie est nulle [illegible]

[illegible] au travail [illegible] égale à :

$$\frac{4.880}{E} = 1.167 \text{ calories.}$$

[illegible]

[illegible] degrés [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

$$S_1 = 0.$$

[illegible]

L'énergie après le retour à 0° sous volume constant est donc :

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] Or, peu [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

PROBLÈME

On considère un gramme d'un gaz parfait subissant une transformation réversible. Son état initial est représenté par le point A ($p_0 v_0$). On lui fait subir la transformation représentée par le vecteur AB, de longueur da, faisant avec Ov l'angle φ (fig. 17).

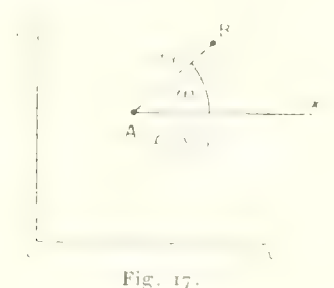


Fig. 17.

La quantité de chaleur absorbée est dq, la variation de température dT.

Étudier en fonction de φ la variation de $\frac{dT}{da}, \frac{dq}{da}, \frac{dq}{dT}$.

Solution. — Lorsque le gaz subit la transformation AB, les accroissements de la pression et du volume sont :

$$dp = da \sin \varphi \,; \quad dv = da \cos \varphi .$$

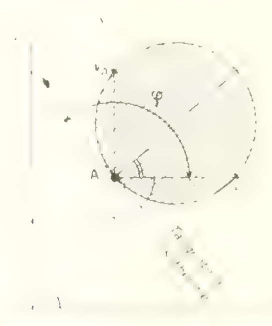


Fig. 18.

En différentiant la relation générale des gaz parfaits $pv = RT$, nous trouvons :

$$pdv + vdp = RdT.$$

Remplaçons les diverses quantités du premier membre par leurs valeurs :

$$[illegible] \cos\alpha = v_0 dt \sin\alpha [illegible] \mathrm{R}\, d\mathrm{I}.$$

Donc $$\mathrm{R}\frac{d\mathrm{I}}{d\alpha} = v_0 \cos\alpha [illegible] \sin\alpha.$$

Posons $\mathrm{R}\frac{d\mathrm{I}}{d\alpha} = [illegible]$, et étudions la courbe [illegible] en coordonnées polaires. [illegible]

Menons par le point A [illegible] axes [illegible] parallèle à O[illegible] et [illegible] parallèle à O[illegible].

Posons [illegible], l'équation [illegible]

$$[illegible]$$

[illegible]

La tangente en A [illegible] r_0 [illegible] est donc tangente à l'isotherme en A (fig. 18).

Pour [illegible] jusqu'à un maximum égal à [illegible] pour [illegible] AB est alors normal à l'isotherme ; il décroît [illegible] est nulle pour [illegible] jusqu'à [illegible] positif [illegible]

[illegible] Nous savons que

$$[illegible]$$

Dans [illegible] gaz parfait, [illegible] $\frac{[illegible]}{\mathrm{L}}$.

$$\frac{d[illegible]}{d[illegible]} [illegible] \frac{d\mathrm{I}}{d[illegible]} [illegible] \mathrm{L}.$$

[illegible] $\frac{d\mathrm{I}}{d\alpha}$ [illegible] $\frac{d}{d\alpha}$ [illegible]

$$[illegible] \frac{1}{\mathrm{R}} [illegible] \left(\frac{1}{\mathrm{R}} [illegible] \frac{1}{\mathrm{L}}\right) [illegible]$$

Or, $$\frac{1}{\mathrm{R}} [illegible] \frac{1}{\mathrm{L}} [illegible] \frac{1}{\mathrm{R}} [illegible] \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{L}}.$$

Donc $$\mathrm{R}\frac{d[illegible]}{d\alpha} [illegible].$$

[illegible]

[illegible]

La courbe $\varphi_1 = f(\omega)$ est un cercle tangent à l'adiabatique en A (fig. 19). Si ω est compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ ou entre $\frac{\pi}{2} + \pi$ et 2π, φ_1 est positif ; si ω est

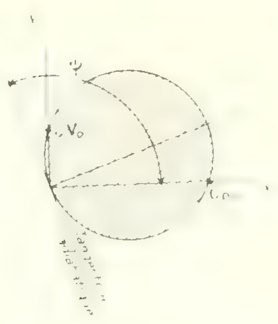


Fig. 19.

compris entre $\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2} + \pi$, φ_1 est négatif. φ_1 est maximum et égal à $\sqrt{C^2p_0^2 + c^2v_0^2}$ quand $\omega = \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2}$;

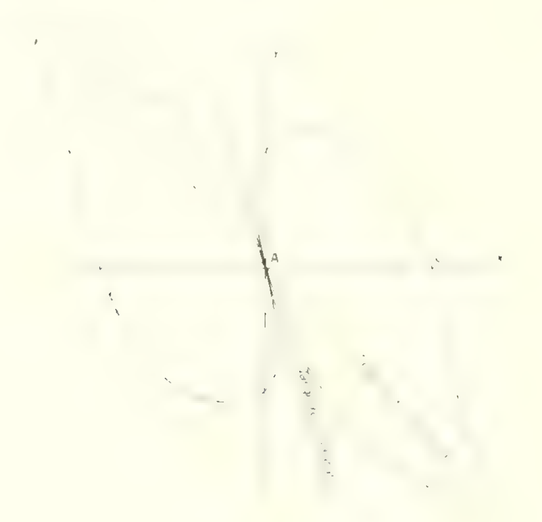


Fig. 20.

$$(3) \qquad \frac{dq}{dT} = \frac{\frac{dq}{d\omega}}{\frac{dT}{d\omega}} = \frac{Cp_0\cos\omega - cv_0\sin\omega}{p_0\cos\omega - v_0\sin\omega},$$

Il y a discontinuité pour les valeurs annulant $\frac{dT}{dx}$, c'est-à-dire pour tg x = [illegible].

S'annule pour tg x = [illegible]

La dérivée [illegible] est constamment négative [illegible] également quand [illegible]. Aux valeurs de discontinuité, z passe de $-\infty$ à $+\infty$.

Si l'on change x en $-x$, z ne change pas [illegible], la courbe [illegible] est symétrique par rapport à l'origine.

Pour [illegible], z = [illegible] ; pour [illegible] $\frac{\pi}{2}$ [illegible], décroît ensuite jusqu'à zéro pour tg x = [illegible], puis jusqu'à $-\infty$ pour [illegible]. Quand x croît de [illegible] à [illegible], z décroît de [illegible] ∞ à [illegible].

La complétant par [illegible], nous obtenons la courbe ci-dessous (fig. [illegible]).

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DES FLUIDES HOMOGÈNES

I. — Les gaz réels ne suivent exactement aucune des lois des gaz parfaits. L'écart entre les lois qu'ils suivent et les lois des gaz parfaits est d'autant plus grand que la température est plus basse et la pression plus forte. Occupons-nous d'abord des gaz presque parfaits comme l'hydrogène ou l'air à la température ordinaire.

1° Contrairement à la loi de Mariotte, quand la pression croît indéfiniment, le volume ne tend pas vers zéro, mais vers une limite nommée *covolume* relativement grande environ le millième du volume à 0° centigrade sous la pression atmosphérique : le covolume est, si l'on veut, le volume propre des molécules.

A température constante, le produit pv ne reste pas constant. A la température ordinaire, si $p > p_0$ la différence $pv - p_0v_0$ est négative en général, si du moins la pression n'est pas trop forte. Ainsi, pour l'air comprimé de 1 à 2 atmosphères, cette différence est égale, d'après Regnault, à $-\frac{1,4}{1000}\,p_0v_0$. Les gaz se compriment en général un peu plus que ne l'indique la loi de Mariotte. L'hydrogène fait exception ; si $p > p_0$, on a : $pv - p_0v_0 > 0$.

2° Contrairement aux lois de Gay-Lussac, divers thermomètres centigrades à gaz parfaits, les uns à volume constant, les autres à pression constante ne sont d'accord que pour les températures 0° et 100° ; ainsi quand le thermomètre normal à hydrogène indique 40°, le thermomètre à azote sous volume constant (pression à 0° = 1 mètre de mercure) indique 40°,01, le thermomètre à anhydride carbonique sous pression constante (1 m. de mercure) indique 40°,13.

Le coefficient de dilatation α sous pression constante varie avec la pression et la température. Le coefficient β d'accroissement de pression sous volume constant varie avec le volume et la température, et non constant, comme l'indiquerait la loi de Gay-Lussac.

Ainsi : *Pour l'hydrogène* $\beta = 0{,}0036624$,

$\alpha = 0{,}0036600$ sous la pression de 1 mètre de mercure, si la pression tend vers zéro, α tend vers $0{,}003662[illegible]$.

Pour l'azote $\beta = 0{,}0036745$

$\alpha = 0{,}0036770$

à 0° sous la pression de 1 mètre de mercure.

Remarque. — Le signe de $\beta - \alpha$ est le même que celui de la différence $pv - p_0v_0$ que nous considérions tout à l'heure.

Considérons 1 gramme du gaz à 0° centigrade sous la pression p_0 : son volume est v_0.

A volume constant v_0 élevons de un degré la température, la pression devient $p_1 = p_0(1 + \beta)$.

Reprenons la même masse dans son état initial, élevons de un degré la température à pression constante (p_0) ; le volume devient $v_1 = v_0(1 + \alpha)$.

Comparons à la température 1 degré les produits p_1v_0 et p_0v_1, qui seraient égaux si la loi de Mariotte était exacte.

Pour l'hydrogène $p_1v_0 > p_0v_1$, puisque $p_1 > p_0$.

d'où : $v_0p_0(1 + \beta) > p_0v_0(1 + \alpha)$; donc $\beta > \alpha$.

Pour les autres gaz (azote, oxygène...) $p_1v_0 < p_0v_1$, d'où $\beta < \alpha$ à la température ordinaire et sous des pressions pas très fortes.

Equation de Van der Waals. — Van der Waals a montré que les lignes isothermes des gaz réels sont assez convenablement représentées par l'équation

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

a et b sont deux constantes qui caractérisent le gaz, b est le covolume, T est la température absolue.

Equation de Clausius. — Clausius a proposé la forme suivante pour l'équation caractéristique des corps purs :

$$\left[p + \frac{a}{T(v + \beta)^2}\right](v - b) = RT.$$

où b est le covolume, a une constante positive et β une troisième constante qui, elle aussi, caractérise le gaz.

L'équation de Clausius représente en général d'une façon très satisfaisante les résultats expérimentaux.

Forme des isothermes (fig. 21). — Les isothermes se rapprochent d'autant plus d'hyperboles équilatères que la température est plus élevée (courbe 5).

Quand la température s'abaisse, les isothermes s'infléchissent (courbe 4).

L'isotherme correspondant à la température critique (courbe 3) présente un point d'inflexion K à tangente horizontale.



Fig. 21.

La pression et le volume correspondant au point K s'appellent pression et volume critiques.

A des températures inférieures à la température critique, le phénomène de liquéfaction devient possible. Étudions une isotherme (courbe 1) à une température inférieure à la température critique.

Partons de l'état gazeux représenté par le point M : le volume est grand, la pression faible. Réduisons le volume ; la pression augmente (arc MA) jusqu'à devenir égale à la tension maxima de vapeur à la température considérée. La liquéfaction commence alors, la pression reste constante tant qu'il existe à la fois du liquide et de la vapeur (palier AB de la courbe). Lorsque toute la masse donnée du fluide est à l'état liquide (point B) une réduction du volume amène une très grande élévation de pression (arc BN, très redressé).

Le lieu des points A et B est une courbe Σ nommée courbe de saturation.

Les courbes représentées par l'équation de Clausius ne présentent pas de discontinuité ; elles ont la forme $MA\alpha\beta\gamma BN$.

On a pu obtenir les états représentés par les arcs $A\alpha$ et $B\gamma$.

Si l'on comprime une vapeur exempte de germes de condensation, on peut amener la pression à une valeur supérieure à la tension maxima (arc $A\alpha$). — L'arc $B\gamma$ correspond au phénomène bien connu du retard à l'ébullition.

Les états représentés par l'arc $\alpha\beta\gamma$ n'ont pas été obtenus, mais il n'est pas absurde de supposer qu'on puisse passer de l'état gazeux M à l'état liquide N en suivant la courbe $MA\alpha\beta\gamma B$, sans aucune discontinuité.

Il est facile de passer sans aucune discontinuité, sans aucun changement brusque d'état, de l'état gazeux M à l'état liquide N (Andrews). 1° Élevons la température à volume constant ; le point figuratif s'élève de M en P ; arrêtons-nous quand la température est plus élevée que la température critique ; 2° comprimons à température constante. Le point figuratif décrit l'isotherme 4 ; arrêtons-nous en P', quand le volume a la valeur demandée ; 3° refroidissons le fluide sous volume constant ; le point figuratif descend de P' en N ; en N nous avons un liquide.

Il y a continuité entre les états gazeux et liquide ; on peut rencontrer tous les états fluides intermédiaires entre l'état de l'air atmosphérique et l'état de l'eau liquide.

Remarque. — Considérons le cycle fermé isotherme et réversible $A\alpha\beta\gamma B\beta A$. Soient q et $\mathcal{T}$ la chaleur absorbée et le travail exécuté par le fluide le long de ce cycle : $Eq - \mathcal{T} = 0$, en vertu du principe de l'équivalence ; $\frac{q}{T} = 0$, donc $q = 0$, en vertu du principe de Carnot. Donc $\mathcal{T} = 0$. Les aires $A\alpha\beta$ et $B\beta\gamma$ sont équivalentes.

II. — VARIATIONS DE L'ÉNERGIE INTERNE

D'après l'équation de Clausius, on a

$$l = \frac{\partial U}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p = \frac{a}{T(v+\beta)^2}.$$

On a toujours trouvé $a > 0$. L'énergie interne de tout fluide est donc

fonction croissante du volume. La loi de Joule n'est suivie par aucun gaz réel.

Joule et Lord Kelvin ont fait des expériences à ce sujet, par la méthode de l'écoulement adiabatique d'un gaz à travers un tampon serré. Étudions d'abord le cas d'un écoulement isotherme.

Écoulement isotherme d'un fluide à travers un filtre. — Deux réservoirs maintenus à une température constante et uniforme contiennent un même fluide ; dans le premier, le fluide est maintenu à la pression p_1 ; dans le second, à une pression inférieure p_2. Les réservoirs communiquent par un tube contenant un filtre très serré, à travers lequel le liquide s'écoule assez lentement pour que sa force vive soit négligeable (fig. 22). Il faut fournir à chaque gramme de

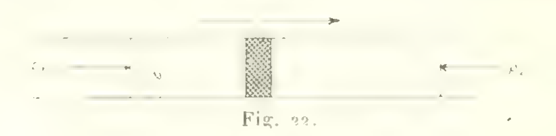


Fig. 22.

fluide qui passe la quantité de chaleur q pour que sa température reste invariable.

Évaluons le travail extérieur τ exécuté par 1 gramme du fluide.

Soient v_1 et v'_2 les volumes de 1 gramme du corps à la température de l'expérience sous les pressions p_1 et p_2.

$$\tau = \int p\,dv = p_1 \int_{v_1}^{0} dv + p_2 \int_{0}^{v'_2} dv = -p_1v_1 + p_2v'_2.$$

On peut dire encore : imaginons que le gramme de fluide soit séparé du reste du fluide par deux sections droites d'aire S du tuyau. Quand le gramme de fluide est du côté (1), il occupe dans le tuyau la longueur $\frac{v_1}{S}$, quand il est du côté (2), il occupe la longueur $\frac{v'_2}{S}$. Les forces extérieures sont les pressions $+ p_1S$ et $- p_2S$; elles exécutent le travail total :

$$p_1S\frac{v_1}{S} - p_2S\frac{v'_2}{S} = -(p_2v'_2 - p_1v_1)$$

Donc

$$\tau = p_2v'_2 - p_1v_1.$$

La variation d'énergie interne du gramme de fluide est :

$$U_2 - U_1 = Eq - (p_2v'_2 - p_1v_1) \qquad (1)$$

Écoulement adiabatique. — Au contraire, supposons l'écoulement adiabatique. Soient t_1 et t_2 les températures qui s'établissent de part et d'autre du filtre. Ces températures sont toujours différentes.

Le volume de 1 gramme de fluide est v_1 sous la pression p_1 et à la température t_1 ; il est v_2 sous la pression p_2 et à la température t_2. Le travail extérieur accompli est $p_2v_2 - p_1v_1$.

Comme $dq = 0$, $\Delta U = -(p_2v_2 - p_1v_1)$. [illegible]

Soit $\theta = t_1 - t_2$. Supposons que l'on cède à chaque gramme de fluide qui passe la quantité de chaleur $C\theta$ [illegible] la température devient alors uniforme et égale à t_1 après comme avant le filtre et la formule (1) donne $U_{[illegible]} - U_{[illegible]}$:

$$U_{[illegible]} - U_{[illegible]} = EC\theta - (p_2v_2 - p_1v_1) \qquad (3)$$

La différence $p_2v_2 - p_1v_1$ est nulle si le fluide obéit à la loi de Mariotte. En tous cas, cette quantité est facilement accessible à l'expérience ; il suffit d'étudier la compressibilité isotherme du fluide.

$\theta = t_1 - t_2$ peut être mesuré au moyen de thermomètres sensibles, l'écoulement du fluide se faisant dans un tube absolument imperméable à la chaleur.

La formule (3) donne alors $U_{[illegible]} - U_{[illegible]}$.

Expériences de Joule et Lord Kelvin. — Joule et Lord Kelvin ont étudié l'écoulement adiabatique de divers gaz filtrant à travers un tampon serré d'ouate. Ils ont toujours trouvé pour θ des valeurs positives, proportionnelles à $(p_1 - p_2)$:

$$\theta = k\,[illegible]$$

k, constante positive dépendant du gaz.

Les tables de Regnault donnent $p_2v_2 - p_1v_1$; Joule et Lord Kelvin ont ainsi calculé $U_{[illegible]} - U_{[illegible]}$. Ils ont trouvé des nombres positifs pour les gaz qu'ils ont étudiés (hydrogène, air, anhydride carbonique). L'énergie interne U est donc fonction croissante non seulement de la température, mais encore du volume, et tout au moins à [illegible] centigrades, sous des pressions peu différentes de la pression normale, $\frac{\partial U}{\partial v}$ est positive ; il en est de même d'ailleurs, dans des limites étendues de température et de pression. Le rapport de l'augmentation d'énergie interne au travail extérieur accompli est, à [illegible], sous la pression normale, égal à $\frac{1}{[illegible]}$ pour l'hydrogène, à $\frac{1}{[illegible]}$ pour l'air, à $\frac{1}{[illegible]}$ pour l'anhydride carbonique.

Expression générale de la variation d'énergie interne d'un fluide.

Soit un gramme d'un fluide passant de l'état p, v, t à un état infiniment voisin $(p + dp, v + dv, t + dt)$. La chaleur absorbée par le fluide est :

$$dq = C\,dt + h\,dp = C\,dt - \frac{T}{E}\frac{\partial v}{\partial t}\,dp.$$

Le travail accompli est :

$$d\tau = p\,dv = d(pv) - v\,dp.$$

La variation d'énergie interne est :

$$dU = E\,dq - d\tau = EC\,dt - d(pv) - \left(T\frac{\partial v}{\partial t} - v\right)dp.$$

Considérons maintenant le cas d'une variation finie : le fluide passe de l'état p_1, v_1, t_1 à l'état p_2, v_2, t_2. Soit C sa chaleur spécifique moyenne entre ces deux états ; la variation d'énergie interne est :

$$U_2 - U_1 = EC(t_2 - t_1) - (p_2v_2 - p_1v_1) - \int_{p_1}^{p_2}\left(T\frac{\partial v}{\partial t} - v\right)dp.$$

Application. — Supposons que le fluide s'écoule lentement à travers un filtre très serré. La vitesse est assez faible pour que la force-vive soit négligeable. L'appareil est imperméable à la chaleur : l'écoulement est adiabatique.

Avant le filtre, la pression est p_1 ; après le filtre, la pression a une valeur plus petite p_2.

L'expérience montre que les températures t_1 et t_2 de part et d'autre du filtre sont différentes.

Quand 1 gramme du fluide passe au travers du filtre, le travail extérieur exécuté est $p_2v_2 - p_1v_1$.

L'écoulement étant adiabatique, la variation d'énergie interne est :

$$U_2 - U_1 = -(p_2v_2 - p_1v_1).$$

Comparons cette expression avec la précédente. Nous avons :

$$EC(t_2 - t_1) = \int_{p_1}^{p_2}\left(T\frac{\partial v}{\partial t} - v\right)dp.$$

Si l'écoulement n'était accompagné d'aucune variation de température, on aurait :

$$T\frac{\partial v}{\partial t} - v = 0, \quad \text{d'où} \quad v = T f(p).$$

La fonction $f(p)$ pourrait d'ailleurs être quelconque. La seule conclusion à tirer de ce que $t_2 - t_1 = 0$ est qu'à pression constante, le volume du gaz est proportionnel à la température absolue ; ce n'est pas là l'expression complète de la loi de Joule, mais celle d'une loi de Gay-Lussac. Réciproquement, si le gaz suit la loi de Gay-Lussac, $t_2 - t_1 = 0$.

[illegible]. — Soit α le coefficient de dilatation du liquide, nous le supposerons constant dans les limites où varient t et t_0.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Le liquide s'écoulera donc en passant à travers le filtre (α est en effet toujours inférieur à $\frac{1}{273}$).

Proprietés des liquides eloignés de leur point critique. — A une température très inférieure à sa température critique, un liquide est beaucoup plus dense, beaucoup moins compressible et moins dilatable qu'un gaz tel que l'air atmosphérique. Il faut le soumettre à de très fortes pressions pour faire varier notablement son coefficient de dilatation, sa chaleur spécifique, etc.

Nous prendrons pour variables la température centigrade et la pression. La pression peut être négative. Si l'on refroidit un vase scellé exactement rempli de liquide, il peut arriver que ce liquide reste adhérent aux parois du vase ; il peut ainsi supporter une traction ou pression négative d'une quinzaine d'atmosphères ; puis, brusquement, le liquide se sépare de la paroi et occupe dans le vase un volume plus petit que le contenant. On peut aussi répéter l'expérience de Toricelli en retournant sur la cuve à mercure un tube de plusieurs mètres de longueur renfermant par exemple une colonne de mercure de 1m50 surmontée d'une colonne d'eau. S'il n'y a aucune bulle d'air, il arrive souvent que l'eau reste adhérente aux parois du tube. La pression est alors nulle à 76 centimètres au-dessus du niveau de la cuve et négative pour les tranches supérieures. Si l'on fait vibrer la colonne liquide ainsi *étirée*, cet état instable cesse et une chambre barométrique se forme.

Donnons quelques valeurs numériques de v, $\frac{\partial v}{\partial t}$, $\frac{\partial v}{\partial p}$, k, c, etc.

Volume v de 1 gramme du liquide. — C'est l'inverse de la densité. De tous les liquides usuels, c'est l'éther de pétrole qui a le plus grand volume spécifique : [illegible] environ [illegible] pour le pentane qui est son principal constituant.

Sous la pression atmosphérique, les valeurs de v sont pour l'eau :

à — 10° : 1,00187.

à 0 : 1,000127.

à 4 : 1,00000 (minimum de v et maximum de ρ)

à 18 : 1,00137.

à 100 : 1,0434.

Pour le mercure :

à 0° : v = 0,073556 (ρ = 13,595).

à 100 : 0,074893.

Valeurs de $\frac{\partial v}{\partial t}$. — On définit d'habitude le coefficient moyen de dilatation entre 0° et $t°$ par l'équation : $v = v_0(1 + \alpha t)$ (v_0 volume à 0°) ; si α est sensiblement constant, on a donc : $\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \alpha = \frac{\alpha}{\rho_0}$. En réalité on a : $\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\rho_0}\left[\alpha + t\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right]$.

Pour l'eau à 0° : $\frac{\partial v}{\partial t} = -7 \cdot 10$.

à 4° : $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$.

à 18° : $\frac{\partial v}{\partial t} = +1,9 \cdot 10$.

Pour le mercure à la température ordinaire :

$$\alpha = 1,815 \cdot 10 (1 + 10\, t) \text{ environ}$$

d'où à 0° : $$\frac{\partial v}{\partial t} = 1,335 \cdot 10 .$$

L'éther ordinaire, dont la température critique est 195°, a un coefficient de dilatation beaucoup plus grand et beaucoup plus rapidement variable avec t : à 0° α = 0,0015

à 100° α = 0,0020.

sous la pression atmosphérique).

Il résulte notamment des expériences d'Amagat que $\frac{\partial \alpha}{\partial p}$ est positif en général, sauf pour l'eau au-dessous de 50°.

Valeurs de h. — La seconde formule de Clapeyron permet de calculer h :

$$h = -\frac{T}{E}\frac{\partial v}{\partial T} \qquad (T = 273 + t).$$

Pour le mercure à 0° [illegible] — 8,7 [illegible]
Pour l'eau . . . à 0° [illegible] — 4,56.10 [illegible]
à 4° [illegible] 0
à 18° [illegible]

Variation de température par compression adiabatique. — Pour une compression adiabatique on a $dq = 0$ [illegible]

$$C\,dt = [illegible]\,dp$$

ou

$$dt = -\frac{[illegible]}{C}\,dp$$

Les variations de température ainsi produites sont très petites ; remplaçons dp par l'accroissement fini Δp de la pression ; la variation de température est $\Delta t = -\frac{[illegible]}{C}\Delta p$.

Pour l'eau C = 1 très sensiblement [illegible] Δt [illegible]

pour une compression Δp = [illegible] atm [illegible] les valeurs de Δt sont :

à 0° [illegible] 4,56 × 10 [illegible] Δp = — 0,00 [illegible]
à 18° [illegible] Δp = [illegible]

Joule a fait l'expérience sur plusieurs liquides et a vérifié d'une façon très satisfaisante la formule établie ci-dessus.

Valeurs de [illegible] — On définit le coefficient de compressibilité isotherme χ par la relation [illegible] Δp

Δv réduction du volume spécifique par l'accroissement Δp de pression ; on peut écrire [illegible]

Sous la pression atmosphérique normale, les valeurs de χ [illegible] sont (toujours en unités C. G. S.) :

à 18° pour l'eau 45, pour le mercure [illegible] pour l'éther ordinaire [illegible] à 0°, [illegible] à 18°, pour le pentane [illegible] à 18°.

D'où les valeurs de [illegible] pour l'eau [illegible] pour le mercure [illegible]

On considère quelquefois un coefficient de compressibilité adiabatique χ' [illegible] d'ailleurs en général [illegible] de χ.

Soit [illegible] le volume spécifique [illegible] sous la pression [illegible] et à la température t. Augmentons la pression de Δp :

1° À température constante [illegible]

[illegible]

2° Adiabatiquement. — La réduction de volume est $\zeta' v \Delta p$; la variation de température est :

$$\Delta t = \frac{h}{C}\Delta p = \frac{T}{EC}\frac{\alpha}{\rho}\Delta p$$

(α, coefficient de dilatation sous pression constante).

Ramenons le fluide à la température initiale sans changer la pression ; il se produit une nouvelle réduction de volume :

$$v\alpha\Delta t = \frac{T}{EC}\frac{\alpha^2}{\rho^2}\Delta p$$

La réduction totale de volume est :

(2) $$\Delta v = \zeta'\frac{1}{\rho}\Delta p + \frac{T}{EC}\frac{\alpha^2}{\rho^2}\Delta p$$

Cette valeur de Δv est égale à celle que donne la compression isotherme, puisque l'état final est le même dans les deux cas. Comparons les équations (1) et (2) nous avons (si $\alpha = C^{te}$) :

$$\zeta - \zeta' = \frac{T}{EC}\frac{\alpha^2}{\rho}, \text{ la formule exacte est : } \zeta - \zeta' = \frac{T}{ECv}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2.$$

Pour l'eau à 4° $\zeta = \zeta'$; à 18° $\zeta - \zeta' = 2,6 \times 10^{-13} = \frac{\zeta}{200}$ environ.

Valeurs de $\frac{\partial p}{\partial t}$. — A volume constant, la pression p d'un liquide enfermé dans un vase croît très vite avec la température. On calcule $\frac{\partial p}{\partial t}$ par la formule connue :

$$\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial t} ; \text{ d'où : } \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\alpha}{\zeta} \text{ (si } \alpha \text{ et } \zeta \text{ sont des constantes)}$$

Pour le mercure à 0° $\frac{\partial p}{\partial t} = 4,5 \times 10^{7}$: une élévation de température de 1°, à volume constant, produit un accroissement de pression de 45 mégabaryes, soit presque 45 atmosphères.

Pour l'eau à 4° $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$; au-dessous de 4° un refroidissement accroît la pression ; au-dessus de 4° un échauffement accroît la pression.

Ainsi à 18° pour l'eau : $\frac{\partial p}{\partial t} = 3,9 \times 10^{6}$.

Des valeurs de $\frac{\partial p}{\partial t}$, on déduit facilement celles de l, par la première formule de Clapeyron.

Valeurs de C − c. — Nous avons établi les formules [illegible]

$$[illegible]$$

L'application de [illegible] aux [illegible] et Clapeyron nous a conduit à [illegible]

$$[illegible]$$

Si α et ζ sont des constantes, on peut [illegible]

$$[illegible]$$

C est donc toujours plus grand que c.

Pour l'eau à 18° C [illegible]

Remarque. — Toutes les données numériques [illegible] relatives à un fluide peuvent être déduites [illegible]

1° L'équation caractéristique, c'est-à-dire les valeurs [illegible] ;

2° La [illegible] loi de variation de la chaleur spécifique [illegible] en fonction de la température. On [illegible] C, [illegible] de l'énergie, la forme des adiabatiques, etc.

CHAPITRE IX

ÉTUDE DES CORPS SOLIDES

Les corps solides ont une forme propre ; ils présentent de la dureté, de la ténacité, etc. La fusion est le passage brusque et net d'un corps de l'état solide à l'état liquide.

Il existe d'ailleurs entre les liquides très peu visqueux comme l'eau et les véritables solides une suite continue d'états intermédiaires. Il résulte des expériences de Spring que beaucoup de corps dits solides présentent à la température ordinaire certaines propriétés des liquides.

Si l'on met en contact deux disques parfaitement propres et plans, l'un d'or ou de cuivre, l'autre d'argent ou de zinc, on remarque qu'au bout de quelques jours les métaux se sont intimement soudés et *mélangés*. L'expérience réussit à des températures très inférieures au point de fusion.

D'autre part, Tresca a montré que sous de fortes pressions les métaux s'écoulent comme des liquides.

La distinction des trois états de la matière : solide, liquide, gazeux, n'est guère scientifique.

On ne peut même pas caractériser l'état solide par l'anisotropie. Il existe des liquides plus fluides que l'eau et plus biréfringents que le spath.

Pratiquement, il existe de véritables corps solides, dont les propriétés font avec celles des « fluides » un contraste très marqué.

L'étude thermodynamique des solides est très peu avancée. En général, le nombre des variables indépendantes est très grand. Le volume est fonction non seulement des valeurs actuelles de la température et des forces agissantes, mais encore de toute l'histoire antérieure du corps.

On admet l'existence, aux températures extrêmement basses, d'un état solide parfait où le volume ne dépend plus que de la pression [illegible] est petit et constant. Des expériences ont effectivement

montre que le coefficient de dilatation décroît quand la température s'abaisse et paraît tendre vers zéro. Une compression adiabatique ne produit alors aucun échauffement.

De nombreux travaux ont été faits sur la chaleur spécifique à l'état solide.

Règle de Dulong et Petit. — Soit c la chaleur spécifique d'un corps simple *solide* de masse atomique a. Si la température est suffisamment haute, le produit ca est égal à [illegible] (R, constante atomique des gaz parfaits = [illegible]).

Cette règle se vérifie pour le plomb, l'argent, l'aluminium et de nombreux autres corps simples à la température ordinaire ; pour le diamant à 1 000°.

Le soufre, le phosphore, le carbone, le silicium, le bore, à la température ordinaire sont très loin de suivre cette règle.

Règle relative aux corps composés solides (Loi de Joule et Kopp, ou loi de Neumann, etc.). — Soit un corps solide dont la molécule renferme k_1 atomes d'un corps simple de masse atomique a_1 et dont la chaleur spécifique à l'état solide est c_1, k_2 atomes d'un autre corps simple (a_2, c_2), etc.

Le produit de la chaleur spécifique du composé par sa masse moléculaire est égal à [illegible].

Variations de la chaleur spécifique avec la température. — Nernst et ses collaborateurs ont mesuré les chaleurs spécifiques de nombreux corps à des températures très basses, jusqu'à celle de l'hydrogène liquide ([illegible] absolus) ; c et [illegible] tendent rapidement vers zéro quand T décroît. Ces quantités sont pratiquement nulles au-dessous de — 200° centigr.

La courbe ci-contre (fig. 23) indique la loi de variation du produit ca en fonction de T. Pour des températures suffisamment hautes, $ca =$ [illegible].

Loi d'Einstein. — D'après la théorie d'Einstein, les particules qui constituent un solide exécutent perpétuellement autour d'une position moyenne un mouvement vibratoire dont la fréquence ν varie d'une substance à l'autre. La fréquence ν caractérise la substance aussi bien au point de vue calorimétrique qu'au point de vue optique.

Posons [illegible]

β constante universelle.

T température absolue.

La chaleur spécifique atomique ca varie en fonction de T, et par suite en fonction de x, suivant une loi qui est la même pour tous les corps :

$$ca = 5{,}95 \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (e = 2{,}71828\ldots).$$

Tant que $\frac{1}{x} = \frac{T}{\beta\nu}$ est inférieur à 0,1, le produit ca reste extrêmement petit. Lorsque $\frac{1}{x}$ (ou T) augmente, ca augmente et tend vers 5,95, nombre donné par la loi de Dulong et Petit. Dès que $\frac{T}{\beta\nu}$ dépasse 0,9, le produit ca est pratiquement égal à 5,95.

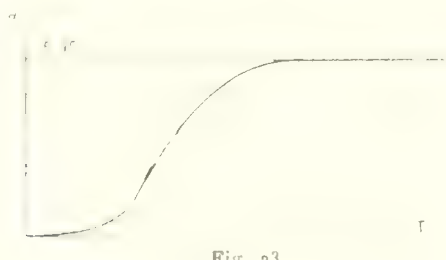


Fig. 23.

Les corps qui, à la température ordinaire, suivent la loi de Dulong et Petit, sont ceux dont la constante ν satisfait à la condition $\frac{T}{\beta\nu} > 0{,}9$.

D'autre part, la mesure optique des longueurs d'onde des « rayons restants » ou « radiations propres » du corps fournit la valeur de ν. L'accord entre les deux formules est excellent (expériences de Nernst). On trouve pour ν des valeurs supérieures à 48 ...

Pour les corps qui, à la température ordinaire, n'obéissent pas à la loi de Dulong et Petit, on trouve ν compris entre 4,98 et 48,9 ; pour ces corps $\frac{1}{x} = \frac{T}{\beta\nu}$ est plus petit que pour les premiers ; $\frac{1}{x}$, à la température ordinaire, est bien inférieure à 0,9 ; la chaleur spécifique atomique est *inférieure* à 5,95 et varie rapidement avec T.

Les expériences les plus précises montrent que la formule d'Einstein doit en général être complétée par un terme correctif : le corps peut avoir plus d'une période propre ; il faut alors au moins deux termes pour exprimer les variations de c.

Nous traiterons dans la suite du cours quelques problèmes relatifs aux corps solides. Nous pourrons dans certains cas leur appliquer les mêmes formules qu'aux corps fluides ; ainsi, dans l'étude de la fusion, nous écrirons que si le volume d'un solide soumis à la pression uniforme p s'accroît de [illegible] et nous appliquerons la formule de Clapeyron.

CHAPITRE X

ÉTUDE DE QUELQUES SYSTÈMES UNIVARIANTS

I. — ETUDE DE LA VAPORISATION

Les isothermes d'une substance fluide de composition bien définie ont, au-dessous de la température critique Θ, la forme indiquée par la figure 24. L'arc GA correspond à l'état de gaz ou de vapeur non saturée, l'arc BL, à l'état liquide. — Quand les deux phases coexistent en équilibre, la pression p est égale à la tension maxima de la vapeur saturante à la température considérée : le point figuratif est sur le palier rectiligne AB de l'isotherme.

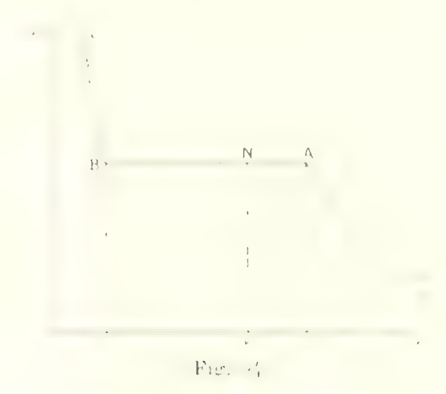


Fig. 24.

Sont uniquement fonctions de la température T :

1° La pression p, pourvu que les deux phases coexistent, en proportions d'ailleurs quelconques ; et la dérivée $\frac{dp}{dT} = s$; p et s sont des fonctions croissantes de T ;

2° Le volume spécifique u du liquide ; c'est une fonction croissante

de T, mais qui [illegible] qu'au voisinage du point critique.

3° [illegible]

4° [illegible] aux autres grandeurs :

$$L = [illegible]$$

L est [illegible]

$\frac{dL}{dT} = -\infty$ au point critique.

La masse [illegible] de la vapeur; la masse du liquide est $1-x$. Le volume total v a pour expression :

$$[illegible]$$

Le volume v, l'énergie interne et l'entropie sont fonctions de T et de x.

Remarque. — [illegible]

Cas où le volume reste constant. — Soit Σ la courbe de saturation, [illegible] volume critique; Θ la température critique.

1° [illegible] figuratif coupe en A_2 la courbe Σ ; il n'y a plus dans le tube que de la vapeur.

[illegible] Le point figuratif s'élève et atteint le point critique. Le rapport des [illegible]

très peu inférieure à Θ les volumes des deux phases sont égaux, les densités sont presque égales, le ménisque de séparation flotte, peu distinct, au milieu du tube. Il s'évanouit quand T = Θ ; tout le fluide est alors homogène (Expérience de Natterer).

3° Si le volume constant est inférieur à k, si l'on élève la température, la proportion de liquide augmente. Le point figuratif coupe la partie BK de la courbe Σ ; on n'a plus alors dans le tube que du liquide.

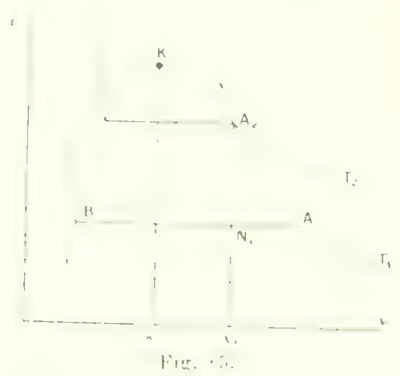


Fig. 25.

Étudions seulement les phénomènes de vaporisation à une température beaucoup plus basse que la température critique. Alors u est négligeable devant u'.

Données relatives à l'eau

$u = 1$ sensiblement.
$u' = 210$ litres $= 2,1.10^5$ cm³ à 0° centigrade.
$u' = 100$ litres $= 10^5$ cm³ à 11°,4 centigrades.
$u' = 1\,650 = 1,65.10^3$ cm³ à 100° centigrades.
$u' = 188$ cm³ à 180° centigrades.

Valeurs de la tension maxima p, en millimètres de mercure :

à − 19° centigr. 1,03 (la phase liquide étant en surfusion).
à 0° 4,57.
» 18° 15,33.

En atmosphères :

à 100°	p = 1 atmosphère
120°,6	2 —
180°,3	10 —
195°,5	14 —

A 100° centigrades $\frac{dp}{dT}$ = [illegible] par degré, en unités C. G. S. [illegible]

De nombreuses formules empiriques ont été proposées pour représenter les variations de p [illegible].

La meilleure est celle de J. Bertrand :

$$[illegible]$$

a, b, peuvent, pour un même corps, recevoir diverses valeurs, les formules différentes qu'on obtient sont également acceptables. Pour l'eau, on peut prendre $a =$ [illegible], $b =$ [illegible].

La formule d'A. Dupré :

$$[illegible]$$

représente, elle aussi, très convenablement les valeurs de p.

La chaleur de vaporisation L de l'eau, à la température centigrade t [illegible] est donnée par la formule de Regnault :

$$[illegible]$$

Ainsi, à 100° centigrades L = [illegible] calories.

On peut [illegible] L [illegible]

$$[illegible]$$

Les vérifications expérimentales de la formule de Clapeyron : $L = \frac{1}{E}\frac{dp}{dT}(u' - u)$ sont nombreuses. Fairbairn et Tate, Pérot, etc., ont mesuré u' et ont vérifié la formule.

PROBLEME

Que [illegible] $\frac{T}{L}\frac{dp}{dT}$ [illegible] si l'on peut faire les hypothèses suivantes :

1° Le volume spécifique de la première phase est négligeable.

2° La deuxième phase peut être considérée comme un gaz parfait.

3° La chaleur latente de transformation L est une fonction linéaire de la température.

Application à la vaporisation de l'eau :

$$L = 606,5 - 0,695\,t.$$

Trouver la loi de variation de la tension maxima p.

Solution. — La deuxième phase est assimilable à un gaz parfait : $pu' = RT$.

La chaleur latente de transformation L est une fonction linéaire de la température

$$L = a - bT.$$

La formule de Clapeyron devient, puisque u est négligeable :

$$a - bT = \frac{T}{E}\frac{dp}{dT}\frac{RT}{p}.$$

Séparons les variables. Il vient :

$$\frac{R}{E}\frac{dp}{p} = \frac{a - bT}{T^2}\,dT = \left(\frac{a}{T^2} - \frac{b}{T}\right)dT.$$

En intégrant, nous avons

$$(1) \qquad \frac{R}{E}\log.\text{nép.}\,p = -\frac{a}{T} - b\log.\text{nép.}\,T + C^{te}.$$

Pour l'eau, $L = 606,5 - 0,695\,t = 796,2 - 0,695\,T$.

$\dfrac{R}{E} = 0,99 \times \dfrac{2}{M}$ (M, masse moléculaire = 18).

$\dfrac{R}{E} = 0,11.$

L'équation (1) devient

$$0,11\log.\text{nép.}\,p = -\frac{796,2}{T} - 0,695\log.\text{nép.}\,T + C^{te}.$$

Multiplions par le module 0,4343 ; les logarithmes népériens sont transformés en logarithmes vulgaires, de base 10 :

$$\log p = -\frac{796,2 \times 0,4343}{0,11\,T} - \frac{0,695}{0,11}\log T + C^{te}$$

$$\log p = -\frac{3137}{T} - 6,31\log T \qquad (2)$$

Si l'on essaie de vérifier cette formule, on trouve des nombres en désaccord avec les nombres exacts.

La vapeur d'eau n'étant pas un gaz parfait, les coefficients qui entrent dans cette formule ne peuvent être exacts.

Posons donc :

$$\log p = \alpha - \frac{\beta}{T} - 5\log T \qquad (3)$$

[illegible]

Pour T [illegible]

Pour T [illegible]

Pour T [illegible]

[illegible]

[illegible]

Nous sommes donc conduits [illegible] la formule

[illegible] (4)

Faisons par exemple :

[illegible]

[illegible]

L'application de la formule [illegible] donne

[illegible]

La vérification est très bonne.

Faisons [illegible]

A cette température [illegible]

[illegible]

L'application de la formule (2) donne :

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Chaleurs spécifiques sur la courbe de saturation (fig. 26). — Rappelons que [illegible] sont uniquement fonctions de T.

1° Prenons le gramme de fluide à l'état liquide sur le point de

bouillir (point figuratif B). Faisons varier simultanément la température et le volume de façon à maintenir toujours la pression infiniment peu supérieure à la pression maxima p. Le point figuratif décrit l'arc BB' de la courbe Σ. Il n'y a qu'une seule variable indépendante, qui est T. Pour élever, dans ces conditions, de dT la température, il faut fournir au liquide la quantité de chaleur $dq = m\,dT$.

m est la « chaleur spécifique du liquide maintenu dans les conditions de saturation ».

D'ailleurs $dq = C\,dT + h\,dp = C\,dT + h\varepsilon\,dT$.

$m = C + h\varepsilon$, c'est une fonction de T.

Loin du point critique, h est extrêmement petit, on pose :

$$m = C.$$

Pour l'eau, de 10° à 180° centigr., il est d'usage de prendre :

$$m = 1,0[illegible]$$

Si la température s'élève et tend vers Θ, m croît indéfiniment par valeurs positives.

2° Faisons varier simultanément le volume et la température de la vapeur saturante de façon qu'elle reste saturante, et en présence d'une

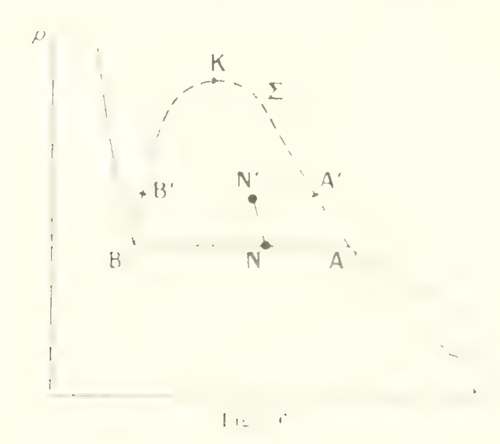


Fig. [illegible]

trace infiniment petite de liquide. Le point figuratif décrit l'arc AA' de la courbe Σ.

Supposons que la température s'élève de la quantité positive dT. Le volume u diminue toujours ($du < 0$), la quantité de chaleur absorbée dq (dont on pourrait écrire l'expression $c\,dT + l\,du$) peut être positive, nulle ou négative. On pose

$$dq = m'\,dT$$

$m = C$ [illegible] est la [illegible] spécifique de la vapeur maintenue saturante et sèche [illegible]

Pour tous les corps [illegible] point critique [illegible] rapidement quand [illegible]

Pour [illegible]

[illegible]

m' est [illegible]

Pour [illegible]

[illegible]

Pour la benzine [illegible] positif au-dessus de cette température.

Pour l'anhydride sulfureux [illegible] point critique [illegible] m' est négatif [illegible] un maximum qui est atteint vers 106° ; au delà de 106°, m' décroît : m' s'annule à [illegible] valeur absolue [illegible] de Mathias.

Expression générale de [illegible] valeur [illegible] de N en N′ dans l'intérieur de la courbe Σ.

La quantité de chaleur [illegible]

1° La chaleur [illegible]

$=$ [illegible] dT.

2° Celle absorbée par [illegible]

3° Pour vaporiser la masse dx de liquide, il a fallu fournir la quantité de chaleur $L\,dx$.

Donc :

[illegible]

ou :

[illegible]

L'entropie varie de dS :

[illegible]

Écrivons que dS est [illegible]

m, m' et L ne sont fonctions que de T. Nous obtenons l'équation importante qui permet de calculer m' :

$$m' - m = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$$

et si on peut poser $m = C^{te}$:

$$m' = C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}.$$

Remarque. — L'expression de dq peut se mettre sous la forme :

$$dq = \left[\left(\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \right) x + m \right] dT + L dx.$$

Par suite, on peut écrire ainsi l'expression de dS :

$$dS = d\left(\frac{xL}{T} \right) + m \frac{dT}{T}.$$

Expression de l'entropie. — Dans le cas où m peut être regardé comme constant (eau de 100 à 180°, pratiquement), l'expression de dS s'intègre facilement :

$$S = \frac{xL}{T} + m \text{ Log nép } T + C^{te}.$$

Si, à la température T_0, on n'a que de la vapeur saturante sèche ($x = 1$), on peut écrire :

$$S_0 = \frac{L_0}{T_0} + m \text{ Log nép } T_0 + C^{te}.$$

Et l'entropie S est donnée par la formule :

$$S - S_0 = x\frac{L}{T} - \frac{L_0}{T_0} + m \text{ Log nép } \frac{T}{T_0}.$$

Expression de l'énergie interne. — Considérons d'abord le gramme de fluide à l'état liquide à la température T_0 et sous la pression maxima p_0 correspondante. Le point figuratif est en B_0 sur la courbe de saturation (fig. [illegible]).

Donnons arbitrairement la valeur U_0 à l'énergie interne dans cet état.

Supposons m constant.

Pour calculer l'énergie interne U dans un état représenté par un point quelconque A intérieur à la courbe Σ (température T, masse de



On a donc :

[illegible]

[illegible]

Donc :

[illegible]

[illegible]

Etude de la vapeur saturante sèche. [illegible] présence d'une trace infiniment petite de liquide, le point figuratif est [illegible] dq est :

[illegible]

La dérivée $\frac{du'}{dT}$ est toujours négative. Si l'on produit un accroissement positif dv de volume, la quantité de chaleur absorbée dq a le signe de $-m$; elle est donc positive pour l'eau. Il faut fournir de la chaleur à la vapeur d'eau saturante pour accroître son volume en la maintenant saturante.

C'est l'inverse dans le cas de l'éther.

Debut d'une detente ou d'une compression adiabatique (fig. 58 et 58 *bis*). — Prenons de la vapeur saturante sèche (point figuratif A). Faisons-lui subir soit une petite détente soit une petite compression adiabatique de façon à provoquer une condensation partielle. Le point figuratif final est I.

Au début de l'opération, x avait la valeur 1 ; à la fin, il a la valeur $1 + dx$; dx est nécessairement négatif ; sa valeur absolue est la masse du liquide formé.

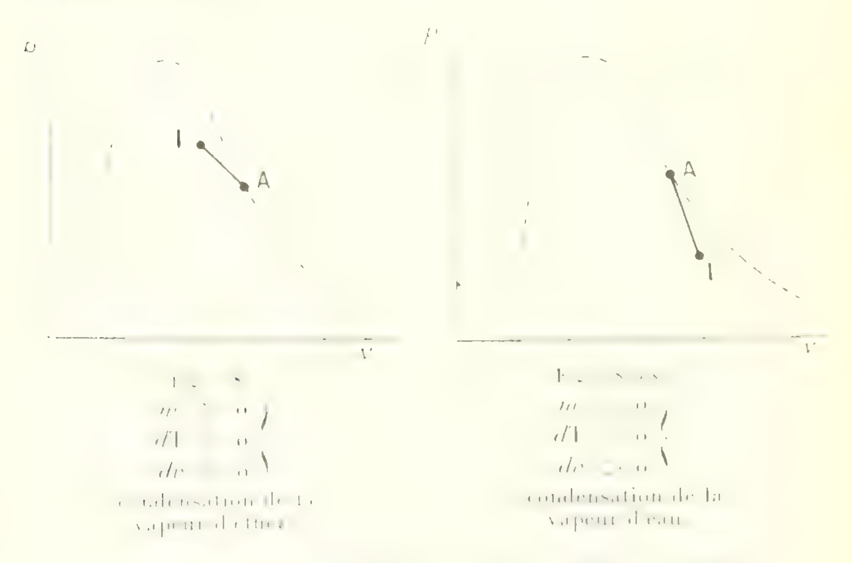


Fig. 58.
$m > 0$, $dT > 0$, $dv < 0$
condensation de la vapeur d'éther

Fig. 58 *bis*.
$m < 0$, $dT < 0$, $dv > 0$
condensation de la vapeur d'eau

La température varie de dT ; dT peut être positif ou négatif.
Le volume v varie de la quantité positive ou négative dv.

On a :
$$v = u + x(u' - u),$$

d'où $dv = x\frac{du'}{dT}dT + (u' - u)dx$, en négligeant la variation de u. On doit, dans cette expression, faire $x = 1$:

$$dv = \frac{du'}{dT}dT + (u' - u)dx. \qquad (3)$$

Supposons maintenant que la transformation est adiabatique. Si l'on fait [illegible] dans l'expression de dQ égalée à zéro, on obtient

$$m\,dT = L\,dx \ [illegible]$$

d'où la valeur du quotient $\frac{dx}{dT}$ [illegible]

[illegible] (4)

dx étant négatif, dT a le signe de [illegible].

1° Éliminons dT entre les équations (1) et (4). Nous obtenons

[illegible] (5)

$n - m$ est positif, [illegible] également ; supposons qu'il y ait liquéfaction partielle et que dx est négatif.

Si m est positif, dv est nécessairement négatif : il faut comprimer la vapeur pour la liquéfier. C'est le cas de l'éther (expériences de Hirn).

Si m est négatif, dv peut être positif ou négatif.

Pour l'eau, l'expression [illegible] est négative ; il faut détendre la vapeur, c'est-à-dire augmenter son volume pour la liquéfier.

Nota. — La détente adiabatique de la vapeur d'eau ne produit la condensation que s'il y a des germes (poussières, ions, etc.).

La vapeur détendue et non condensée est dite sursaturée ; elle est dans un état instable ; lorsqu'on lui fournit des germes de condensation, elle se charge de gouttes liquides plus ou moins grosses, qui tombent plus ou moins vite.

2° Calculons le quotient $\frac{dv}{dT} = \frac{dv}{dx}\frac{dx}{dT}$, au moyen des équations (2) et (3) :

[illegible]

Pour l'eau, m et $\frac{dx}{dv}$ sont négatifs, la détente ($dv > 0$) qui produit la liquéfaction amène un abaissement de température.

Pour l'éther, m et $\frac{dv}{dt}$ sont positifs, la compression ($dv < 0$) qui produit la liquéfaction amène une élévation de température.

Ces résultats se déduisent d'ailleurs immédiatement de l'équation (2).

Adiabatiques des mélanges d'eau et de vapeur d'eau saturante. — Le long d'une adiabatique, l'entropie est constante. L'équation générale des adiabatiques à l'intérieur de la courbe de saturation est donc

$$\frac{rx}{T} - \frac{r_1}{T_1} + m \text{ Log nep } \frac{T}{T_1} = 0$$

(T_1 température initiale, pour laquelle on n'a que de la vapeur saturante sèche). x est une fonction connue de T et de v. T est une fonction connue de p; on peut donc trouver l'équation des adiabatiques en prenant p et v pour variables.

Pratiquement, on adopte pour l'eau l'équation pv^{γ} = constante, $\gamma = 1{,}035 + \frac{1}{10}x$, x valeur de x au début de la détente. Si la vapeur était sèche au début, $x = 1$, l'équation des adiabatiques est $pv^{1{,}135}$ = constante.

Quand on détend adiabatiquement de la vapeur d'eau saturante, elle se condense partiellement; à mesure que le volume augmente, la température s'abaisse et la proportion d'eau formée augmente. Si le volume augmente beaucoup, x passe par un minimum, puis augmente : l'eau se vaporise et l'on retrouve, à une très basse température, de la vapeur saturante. Cette température peut être d'ailleurs très inférieure à 0° centigrade. Les adiabatiques de ce genre coupent donc deux fois la courbe de saturation.

Application numérique. — Prenons 1 gramme d'eau liquide à 46° centigrades, sous la pression $\frac{1}{10}$ d'atmosphère qui est la tension maxima de la vapeur à cette température.

1° Élevons la température jusqu'à 180°,3 centigrades (tension maxima 10 atmosphères) en maintenant toujours la pression supérieure d'une quantité infiniment petite à la tension maxima. Le point figuratif décrit la ligne AA' de la courbe de saturation (fig. 9).

Le volume ne varie que d'une quantité négligeable.

La quantité de chaleur absorbée est 135 calories.

2° Vaporisons toute l'eau à la température de 180°,3 et sous la pression de 10 atm.; le point figuratif décrit la droite A'A'' parallèle à Ov. Le point A'' est sur la courbe S. Le volume est alors u = 188 cm³.

Prenons $u'' - u' = 187,6$.

Le travail exécuté est $p(u'' - u') = 10 \times \frac{76}{75} \times 10^6 \times 187,6 = 1,9 \times 10^9$ ergs.

A cette température $L = 481,4$, $T = 453,3$.

La chaleur absorbée est 481,4.

3° Produisons une détente adiabatique A'' A''', jusqu'à ce que la température soit redevenue 46°2 centigr.

A cette température, $L = 574,4$, $T = 319,2$.

La masse x de la vapeur est donnée par l'équation de l'adiabatique :

$$x \frac{574,4}{319,2} - \frac{481,4}{453,3} - [illegible] \text{ Log nep } \frac{319,2}{453,3} = 0$$

d'où $x = 0,789$.

La masse du liquide est $1 - x = 0,211$.

A cette température $u' = 14,551$ cm³.

Le volume est $v = u' x = 11,48\ldots$ cm³.

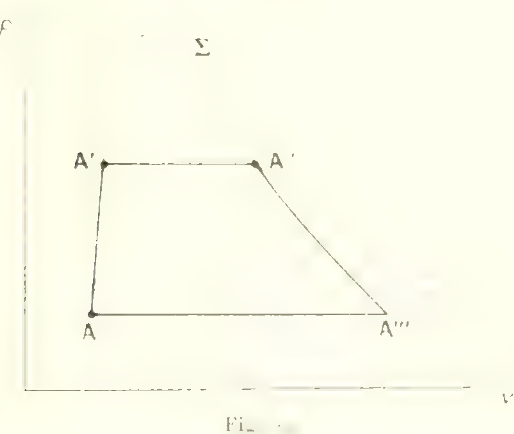


Fig. [illegible]

Le travail exécuté pendant la détente adiabatique est égal à la variation de l'énergie interne, c'est-à-dire à la variation de l'expression :

$$EmT + (EL - [illegible]) x$$

Les valeurs de cette expression sont :

à 180°3 centigr. : $3,765 \cdot 10^{10}$.
à 46°2 : $3,147 \cdot 10^{10}$.

Le travail exécuté pendant le parcours A'' A''' est donc : $6,18 \times 10^9$ ergs.

4° Réduisons le volume à la température 46°2 de façon à liquéfier toute la vapeur. Le point figuratif revient au point A.

La quantité de chaleur absorbée est négative ; sa valeur est :

$$-0,789 \times 574,4 = -453,2$$

Le travail exécuté est négatif ; sa valeur est :

$$\frac{76}{75}\,10^6 \times 11{,}484 = -1{,}16 \cdot 10^7 \text{ ergs}.$$

Somme toute, la quantité totale de chaleur absorbée est, pour le cycle fermé : $q = 165^{cal}$.

Le travail total exécuté est : $\tau = 6{,}92 \cdot 10^9$ ergs $= 692$ joules.

Le rapport $\frac{\tau}{q} = 4^{joules},188$ par calorie ; le principe de l'équivalence est vérifié.

165 calories ont été transformées en travail ; 453 calories ont été perdues (versées au condenseur).

Bien que le cycle réversible considéré ne soit pas un cycle de Carnot,

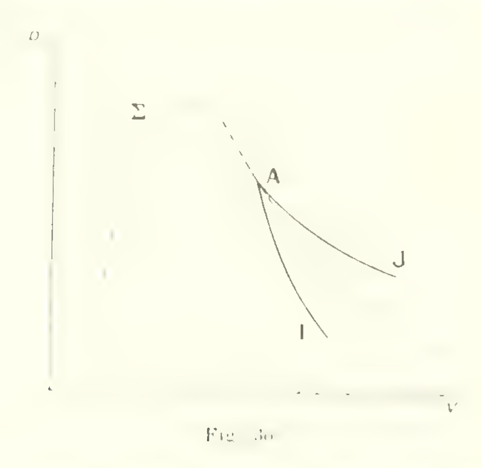


Fig. 30.

nous pouvons prendre comme expression du rendement le quotient $\frac{165}{618} = 0{,}26$ de la quantité de chaleur transformée en travail à celle qui a été fournie.

Détente adiabatique sans condensation. — Quand on détend adiabatiquement de la vapeur d'eau saturée, sèche, exempte de germes de condensation, il ne se forme pas de liquide et la pression reste bien plus haute que s'il s'en formait. L'adiabatique AJ (fig. 30) est en dehors de la courbe Σ, au-dessus de l'adiabatique AI du mélange liquide-vapeur.

Admettons que la vapeur se comporte hors de la courbe Σ comme un gaz parfait (la température étant bien inférieure à la température critique).

Soient v_0 et v_1 les valeurs initiale et finale du volume ; la détente est mesurée par le rapport $x = \frac{v_1}{v_0}$.

Soient T_0 et T_1 les températures absolues initiale et finale ; P_0, P_1 les valeurs de la tension maxima de l'eau à ces deux températures ; p_0 et p_1 les valeurs initiale et finale de la pression ; $p_0 = P_0$, posons $\frac{C}{c} = \gamma$; γ est mal connu et variable avec p et T ; on peut admettre la valeur $\gamma = 1,14$.

L'adiabatique AJ a pour équation $pv^\gamma = P_0 v_0^\gamma$;

d'où [illegible]

On a aussi :

$$pv = RT_1, \quad P_0 v_0 = RT_0 \quad [illegible]$$

Connaissant T_1, on peut calculer le degré de sursaturation après la détente, c'est-à-dire le rapport :

$$[illegible]$$

P_0 et P_1 sont fournis par les Tables.

On traite de même le problème de la détente adiabatique de l'air chargé de vapeur d'eau saturante. S'il n'y a aucun germe de condensation, la détente adiabatique n'amène pas la condensation ; il existe dans le volume donné y fois plus de vapeur que si la vapeur était saturante à la température finale.

Ainsi, si l'on fait subir à de l'air saturé de vapeur d'eau à 20° centigrades la détente adiabatique [illegible], on a $y = 4$. Pour $\gamma = 1,38$, $y = 8$; une détente plus forte amène la production d'un brouillard épais formé par des gouttes d'eau extrêmement petites.

Lorsqu'il y a des centres de condensation (poussières, ions), chacun d'eux devient le centre d'une goutte.

Théorèmes généraux sur les adiabatiques. — Soit un système fluide quelconque, où s'accomplissent des transformations réversibles. Prenons pour axes Ov et Op ; traçons les isothermes correspondant à des températures de plus en plus élevées ; deux isothermes de rangs différents ne peuvent se couper. Traçons les adiabatiques correspondant à des valeurs de plus en plus élevées de l'entropie ; quand le point figuratif de Clapeyron décrit une adiabatique, le système n'absorbe pas de chaleur ; quand le point passe d'une adiabatique à une autre de rang plus élevé, le système absorbe de la chaleur ($Q > 0$).

I. Une isotherme et une adiabatique ne peuvent se couper qu'en un seul point ; et en ce point elles ne sont pas tangentes.

En effet, soient (fig. [illegible]) A et B deux points d'intersection de l'isotherme $T = T_1$ et de l'adiabatique $S = S_1$. Allons de A en B en suivant l'isotherme ; soit Q la quantité de chaleur absorbée ; revenons de B en A en

suivant l'adiabatique ; le cycle est fermé ; son aire est égale à Eq. Or q est nul et cette aire est nulle ; en effet, le long de l'isotherme la variation d'entropie est $\frac{q}{T}$; A et B étant sur une même adiabatique, la variation d'entropie est nulle. Donc : ou bien le point B n'existe pas, ou bien l'aire du cycle se compose, par exemple, d'une partie positive et d'une partie négative ; cela ne peut avoir lieu que si les deux courbes se coupent au moins une fois entre A et B, au point C par exemple (fig. 32). Puisque les deux courbes se coupent en A et C, elles se coupent au moins une fois entre A et C, et ainsi de suite ; et cela est impossible car les deux courbes ne se confondent pas.

Il n'y a donc qu'un seul point commun à une isotherme et à une adiabatique ; d'ailleurs, comme l'adiabatique infiniment voisine ne coupe l'isotherme qu'en un point, ce point commun ne peut être un point de tangence.

II. — Deux adiabatiques ne peuvent se couper.

En effet, 1° en un point du plan, l'entropie ne peut avoir deux valeurs différentes ; deux adiabatiques de rangs différents ne se coupent pas.

2° Soient PA, PB deux adiabatiques pour lesquelles l'entropie a la même

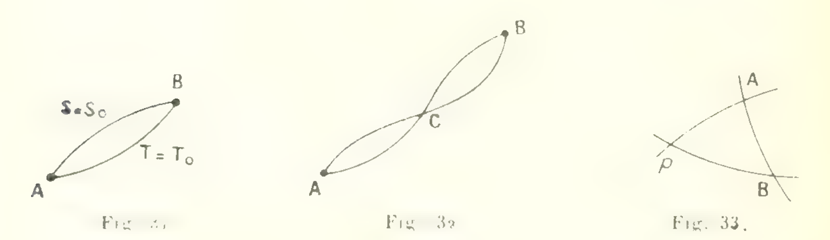


Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33.

valeur (fig. 33) ; AB une isotherme. L'entropie ayant la même valeur en A et B, la quantité de chaleur q absorbée le long de AB est nulle. L'aire du cycle PAB est donc nulle.

III. Le long d'une adiabatique, la température croît constamment, ou décroît constamment, selon le sens de parcours adopté.

En effet sur une adiabatique on ne peut trouver deux points à la même température.

IV. Le long d'une isotherme, pour un sens de parcours déterminé, la quantité de chaleur absorbée par le corps garde un signe invariable.

En effet, le long d'un arc d'isotherme dq ne peut être nul, puisqu'une isotherme ne peut être tangente à une adiabatique. En parcourant une isotherme, on rencontre des adiabatiques de rang de plus en plus élevé (S croissant) ou de moins en moins élevé (S décroissant) : il ne peut y

avoir de maximum pour S, sinon l'isotherme couperait deux fois une adiabatique.

V. Si l'on trace les isothermes correspondant aux valeurs T, T + θ, T + 2θ, T + 3θ, etc., de la température et les adiabatiques correspondant aux valeurs S, S + σ, S + 2σ, S + 3σ, etc., de l'entropie, le plan se trouve décomposé en cycles de Carnot qui ont tous la même aire Eθσ (Sarrau).

En effet, pour l'un de ces cycles, les quantités de chaleur absorbées le long des deux arcs d'isotherme sont égales pour l'un au produit de la variation σ de l'entropie multipliée par la température (T + Kθ + θ) et pour l'autre au produit de −σ par (T + Kθ). La quantité de chaleur absorbée le long du cycle est donc θσ, et le travail exécuté est Eθσ.

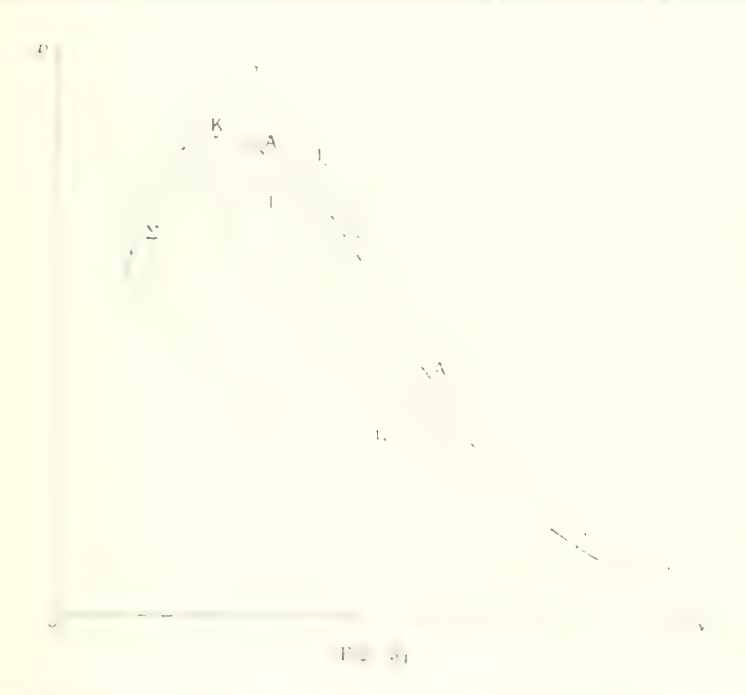


Fig. 34.

Adiabatiques d'un corps pur. — Les théorèmes précédents servent de guides dans le tracé des adiabatiques d'un corps pur quand les isothermes et la courbe de saturation Σ sont dessinées. La disposition indiquée par la figure 34 est très probablement celle qui est présentée par tous les corps (Raveau).

Prenons par exemple de la vapeur d'eau saturante sèche (point figu-

ratif A). Détendons-la ; l'adiabatique AI est à l'intérieur de Σ ; la température s'abaisse ; la proportion d'eau liquide formée croît d'abord, puis décroît ; à une très basse température, l'adiabatique atteint en A′ la courbe Σ ; si l'on continue à augmenter le volume, on a l'arc A′β correspondant à la vapeur non saturée ; il y a *refraction* c'est-à-dire un point anguleux en A′.

Inversement, une compression adiabatique élève la température ; on parcourt les arcs βA′ et A′A ; si l'on continue à comprimer au delà de A, on obtient l'adiabatique Aα de la vapeur surchauffée ; il y a un point anguleux en A.

Dessinons les adiabatiques correspondant à des valeurs de plus en plus grandes de l'entropie ; l'arc AA′ se réduit de plus en plus ; il y a une adiabatique I_2 tangente en i_2 à la courbe Σ.

Dessinons de même les adiabatiques correspondant à des valeurs de plus en plus petites de l'entropie ; nous trouverons une adiabatique I_1 tangente en i_1 à la courbe Σ.

La branche gK de la courbe Σ est ainsi divisée en trois tronçons par les points i_1 et i_2.

Aux points i_1 et i_2, la chaleur spécifique m' de la vapeur saturante est nulle, puisqu'en ces points la courbe Σ est tangente à une adiabatique ($dq = 0$).

Si l'on se déplace sur la courbe Σ de i_1 en i_2, la température s'élève ; on rencontre des adiabatiques de rang de plus en plus haut, la chaleur absorbée est positive, m' est positif.

Si l'on se déplace sur la courbe Σ de i_2 à K, la température s'élève ; on rencontre des adiabatiques de rang de moins en moins élevé, la chaleur absorbée est négative. m' est négatif. Il en est de même le long de l'arc gi_1.

Pour quelques corps, les trois tronçons de la courbe gK sont connus, les deux points d'inversion i_1 et i_2 de m' sont connus (Expériences de Mathias sur l'anhydride sulfureux).

Pour l'éther, on connaît l'arc i_1i_2 ; m′ est positif ; la partie connue des adiabatiques est A′I.

Pour l'eau, on connaît l'arc Ki_2 ; m' est négatif ; la partie connue des adiabatiques est AI.

Diagrammes entropiques. — Prenons deux axes rectangulaires OS, OT. Portons en abscisses les valeurs de l'entropie, et en ordonnées les températures absolues. Les isothermes sont dans ce système des droites parallèles à OS ; les adiabatiques sont des droites perpendiculaires à OS. Les cycles de Carnot sont des rectangles. Quand le corps subit une modification, son point figuratif dans le

plan des T, S décrit une courbe. L'aire comprise entre cette courbe, l'axe OS et les deux ordonnées extrêmes est $\int T\,dS = \int T\frac{dq}{T} = \int dq$.

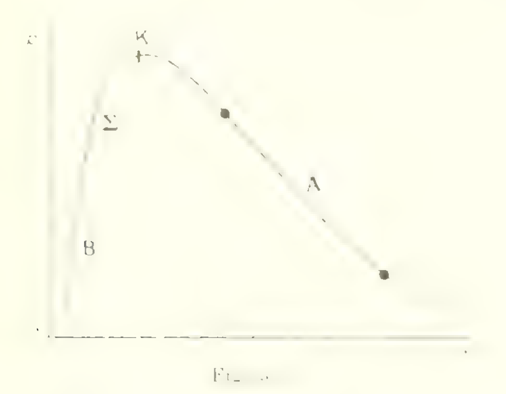


Fig. [illegible]

donc la quantité de chaleur absorbée est égale à l'aire Σ. Si la courbe est un cycle fermé, son aire prise avec le signe convenable est égale à la quantité de chaleur absorbée pendant le cycle.

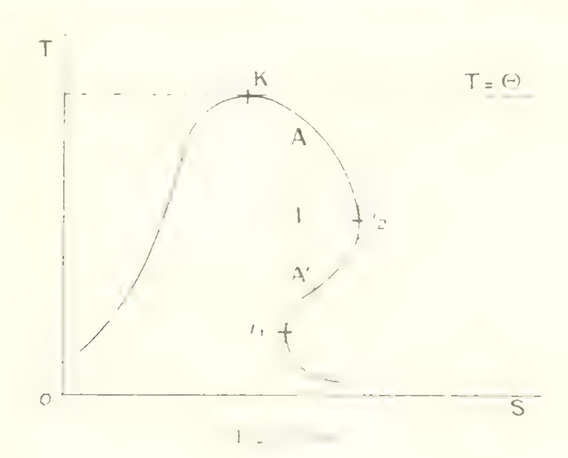


Fig. [illegible]

Application à l'étude de la vaporisation. — Soit T = Θ l'isotherme critique. Cherchons la forme de la courbe de saturation dans le système d'axes OS, OT (fig. 35 et 35 bis).

1° arc BK.

Avec des notations déjà employées :

$$dq = n\,dT$$

d'où :

$$dS = m\frac{dT}{T},$$

loin du point critique, m est constante et l'on a :

$$S = m \text{ Log nép } T + C^{te}.$$

L'arc correspondant monte suivant la loi exponentielle.

Près du point critique, $\frac{dT}{dS} = \frac{T}{m}$ tend vers zero, la tangente devient l'isotherme critique. La courbe a donc nécessairement un point d'inflexion avant le point critique.

2° arc KA :

$$dq = m'dT ;$$

d'où :

$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{m'}.$$

Près du point critique, m' est infiniment grand et négatif, la courbe est tangente à l'isotherme critique. A l'arc Ki_2 correspondent des valeurs négatives de m' ; au point i_2, $m' = 0$, $\frac{dT}{dS}$ est infini.

Entre i_2 et i_1, m' est positif, dT et dS sont de même signe ; $\frac{dT}{dS}$ devient infini encore une fois au point i_1, puis, au delà de i_1, la courbe se retourne encore.

Dans le cas de l'eau, une partie de l'arc Ki_2 est connue avec beaucoup de précision.

Loin du point critique on a : $L = a - bT$.

$$S = x\frac{L}{T} + m \text{ Log nép } T + C^{te}.$$

Ici $x = 1$; l'équation de la courbe est :

$$S = \frac{a}{T} + m \text{ Log nép } T + C^{te}$$

$$\begin{cases} a = 796,2. \\ m = 1,022. \end{cases}$$

Une adiabatique est représentée en AI sur la figure ; on voit qu'elle coupe de nouveau la courbe de saturation à basse température.

Pour l'éther, c'est l'arc $i_1 i_2$ qui est connu ; les adiabatiques sont telles que AI.

Courbes $x = C^{te}$. — En faisant successivement [illegible] $x = 0,85$, etc., dans l'expression de l'entropie, on obtient l'équation d'autant de courbes $S = f(T)$ qui ressemblent plus ou moins à la courbe de saturation (fig. [illegible]). Ces courbes ont été dessinées et publiées. On peut s'en servir pour résoudre rapidement un certain nombre de problèmes. Exemple : on détend adiabatiquement de la vapeur saturante sèche depuis la température 180°3 centigr. jusqu'à la température 46°2 centigr. Quelle est la valeur de x après la détente ? Par le point d'intersection de la courbe de saturation et de la droite T = 180°3 centigr., on mène l'adiabatique (parallèle à OT) jusqu'à la droite



Fig. [illegible]

T = 46°2. Le point obtenu est sur la courbe $x = 0,79$; on a donc immédiatement le *titre* x.

Courbes $v = C^{te}$. — On trace sur le même graphique les courbes $v = C^{te}$; on les prolonge d'ailleurs dans la région de la vapeur non saturante (en pointillé, sur la figure).

On trace également les courbes $p = C^{te}$, etc. Il est alors facile de résoudre graphiquement la plupart des problèmes qui se posent dans la détente, la surchauffe, etc., de la vapeur d'eau.

Courbe des densités Loi du diamètre rectiligne (Mathias). — Les densités $\delta = \frac{1}{u}$ et $\delta' = \frac{1}{u'}$ du liquide et de la vapeur saturante sont uniquement fonctions de T. La moyenne $\frac{1}{2}(\delta + \delta')$ est fonction *linéaire* de T, au moins jusqu'à 25° au-dessous du point critique :

$$\frac{1}{2}(\delta + \delta') = a - bt$$

Les constantes a et b caractérisent chaque corps pur.

ρ et ρ' peuvent être mesurés à la température constante T, par la méthode suivante (Amagat, Mathias) :

Une masse connue du fluide est enfermée dans un tube gradué ; on mesure les volumes du liquide et de la vapeur ; on a ainsi une première relation entre ρ et ρ'. On augmente ensuite le volume total, de façon à changer la valeur de x ; on mesure les nouveaux volumes du liquide et de la vapeur ; d'où une seconde relation entre ρ et ρ' ; d'où ces deux densités.

Si l'on porte en abscisses les valeurs de T (fig. 37) et en ordonnées les valeurs de ρ et de ρ', on obtient deux arcs qui se raccordent parfaitement au point critique de façon à constituer une courbe C sans point

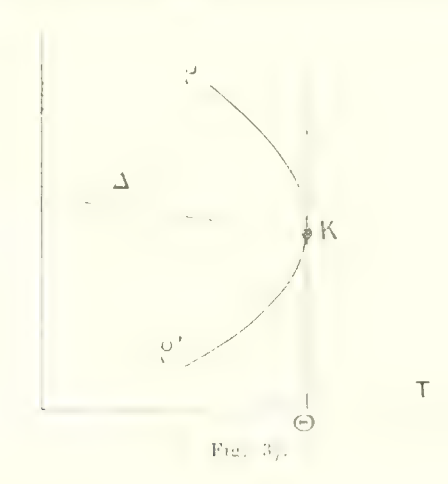


Fig. 37.

anguleux. Dans cette courbe, le lieu des milieux des cordes perpendiculaires à OT est une droite Δ (diamètre rectiligne) qui aboutit au point critique.

Le point critique. — *Données numériques.* — Le corps dont la température critique est la plus basse est l'hélium ($\Theta = 5°$ absolus ; pression critique 3 atm.).

Pour l'hydrogène $\Theta = -242°$ centigr. $= 31°$ absolus.

Pour l'azote $\Theta = -146°$ centigr., pression critique 33 atmosphères.

Pour l'oxygène $\Theta = -118°$ centigr., pression critique 50 atmosphères.

Pour l'anhydride carbonique ($\Theta = +31°$ centigr., pression critique 73 atmosphères).

Pour l'eau $\Theta = 365°$ centigr., pression critique 195 atmosphères.

Lorsque T croît et tend vers Θ, le volume tendant d'ailleurs vers la valeur critique :

1° p augmente, $\frac{dp}{dT}$ a une valeur finie au point critique.

2° Si l'on se déplace sur l'arc BK [illegible], la chaleur Σ [illegible] croît indéfiniment par valeurs positives.

3° Si l'on se déplace sur l'arc AK, [illegible] au point [illegible], devient négatif, et croît indéfiniment en valeur absolue [illegible] tend vers [illegible].

4° L tend vers zéro, $\frac{dL}{dT}$ est négatif et croît indéfiniment en valeur absolue.

5° Le coefficient de compressibilité isotherme devient infini ; l'isotherme critique a en K un point d'inflexion à tangente horizontale.

6° $(v - u)$ tend vers zéro, la différence des densités [illegible] tend vers zéro.

7° La tension superficielle de la surface de séparation des deux phases tend vers zéro et en outre [illegible] tend vers zéro.

La hauteur d'ascension h du liquide dans un tube capillaire de rayon r est donnée par la formule [illegible] ; on trouve que h tend vers zéro, donc [illegible] tend vers zéro.

Toutes les propriétés physiques (indice de réfraction, pouvoir inducteur spécifique, etc.) deviennent les mêmes pour les deux phases au point critique.

Mesures. — Ramsay, Young, Batelli, Cailletet, Amagat [illegible] ont étudié dans de larges limites [illegible] d'isothermes d'un grand nombre de corps. Les résultats [illegible] que la forme générale des isothermes et de la courbe de saturation [illegible] pour tous les corps purs ; c'est celle qu'Andrews [illegible] le cas de l'anhydride carbonique.

Quand l'étude complète [illegible] l'équation caractéristique est trouvée, le point critique [illegible] le sommet de la courbe de saturation.

Quand on ne cherche que les constantes critiques, on emploie des méthodes moins laborieuses. Dans toutes [illegible] précautions indispensables [illegible] d'air ; la température [illegible] millième de degré près dans toute la masse. On doit tenir compte de l'action de la pesanteur qui produit [illegible] hydrostatique non négligeable : la pression n'est pas uniforme dans le tube ; et comme le coefficient de compressibilité est *infini* au point criti-

que, les diverses parties du tube n'ont pas la même densité et ne sont pas simultanément à l'état critique.

Méthode des densités (Young, Mathias, Amagat). — On mesure comme nous l'avons dit les densités $\rho = f_1(T)$ et $\rho' = f_2(T)$ des deux phases. On raccorde graphiquement les deux arcs de courbe $f_1(T)$ et $f_2(T)$; les coordonnées du point d'intersection de la courbe de raccord avec le *diamètre rectiligne* sont la température et le volume critiques. Pour avoir la pression critique, il faut extrapoler la fonction $p = F(T)$ jusqu'à $T = \Theta$.

Méthodes où le volume est maintenu constant. — On répète les expériences de Natterer. On chauffe progressivement en tube scellé ($v = C^{te}$) une masse connue du fluide pur. Soit k le volume critique.

Si $v < k$, le tube s'emplit de liquide à une certaine température $T_1 < \Theta$; si T croît au delà de T_1, la courbe $p = F(T)$ se redresse brusquement (arc $A_1 l$, fig. 38).

Si $v > k$, le tube s'emplit de vapeur à une certaine température infé-

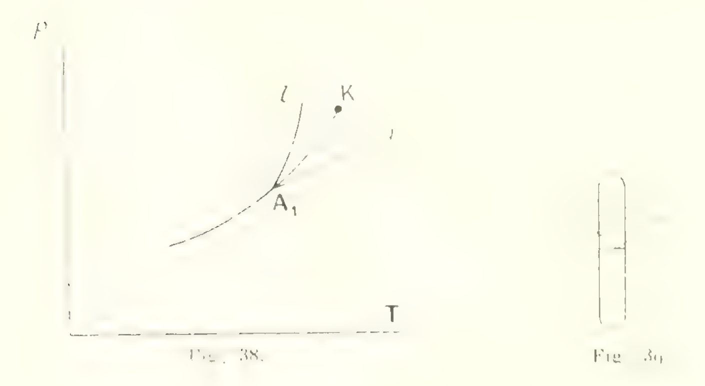


Fig. 38. Fig. 39.

rieure à Θ ; la courbe $p = F(T)$ présente encore un point anguleux et ne monte plus que lentement (arc $A_1 g$).

Par tâtonnements, on arrive à régler le volume (ou plutôt le rapport de la masse au volume) de façon à obtenir une courbe sans aucun point anguleux ; alors $v = k$. Le point critique est, sur la courbe $p = F(T)$, le point limite vers lequel tendent les points tels que A_1 quand les angles lA_1g tendent vers zéro (Méthode de Cailletet et Colardeau).

Lorsque $v = k$, si T est très légèrement inférieur à Θ, le ménisque de séparation des deux phases est juste au milieu du tube ; si T atteint la valeur Θ, le ménisque flotte et disparaît.

Un faisceau lumineux descendant envoyé sur le ménisque (fig. 39) se réfléchit et peut être reçu dans une lunette ; si l'on élève très lentement la température (qui doit être absolument uniforme) le ménisque cesse de réfléchir la lumière quand $T = \Theta$: M. Gouy a pu mesurer ainsi Θ avec une haute précision.

Méthodes optiques. — Au point critique, les indices de réfraction des deux phases deviennent égaux. Chappuis, Galitzine ... se sont basés sur ce fait pour déterminer divers points critiques.

Galitzine a mesuré de deux façons les indices des deux phases :

1° Le tube contenant le fluide sert de lentille cylindrique ; on mesure le grossissement produit par cette lentille en prenant pour objet deux traits parallèles ; 2° Un prisme est placé dans le tube ; l'une de ses faces est parallèle à la paroi ; un faisceau lumineux étroit est réfracté par l'autre face que baigne l'une ou l'autre des deux phases, d'où l'indice. Les deux

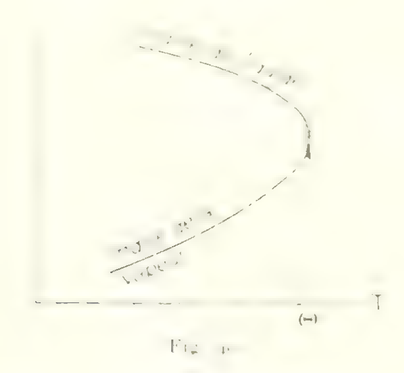


Fig. 40.

courbes qui représentent les variations des indices en fonction de T ressemblent aux courbes des densités ; elles se raccordent au point critique (fig. 40).

Notions sommaires sur la liquéfaction d'un mélange de deux gaz. — Un mélange de deux corps divisé en une phase liquide et une phase gazeuse constitue un système bivariant ; il n'est pas régi par les lois précédentes. Prenons un cas simple.

Comprimons à très basse température un mélange de deux gaz, de l'air pur et sec, par exemple (fig. 41). L'isotherme tracée dans le plan des pv, est d'abord une courbe aA qui monte de droite à gauche (fig. 42).

Pour une certaine valeur de la pression, une première goutte liquide apparaît. Le point figuratif correspondant A s'appelle le *point de rosée* (Duhem). Dans le cas de l'air, cette première goutte liquide renferme 47 % d'oxygène et 53 % d'azote.

Diminuons le volume à température constante : *la pression croît*, le point figuratif décrit un arc de courbe AB, dans le plan des Tp, il s'élève de A à B (fig. 41).

La phase liquide et la phase gazeuse n'ont jamais des compositions

égales ; la phase liquide est plus riche que la phase gazeuse en celui des deux corps qui est le plus facilement liquéfiable. Dans le cas de l'air, la phase liquide est plus riche en oxygène que la phase gazeuse. Les compositions des deux phases sont uniquement fonctions de p et de T.

Quand la pression atteint une certaine valeur (ordonnée du point B) la dernière bulle de gaz disparaît (elle renferme 7 o/o d'oxygène dans le cas de l'air), toute la masse est liquéfiée. Si l'on réduit davantage le volume, on n'observe que la compressibilité du liquide (arc Bl). Le point B s'appelle *point d'ébullition*. On voit en effet que si l'on parcourt l'isotherme en sens inverse (lBAg), la première bulle de vapeur apparaît en B.

Répétons l'expérience à des températures de plus en plus hautes. Le lieu du point A dans le plan des Tp est la *ligne de rosée* ; le lieu du

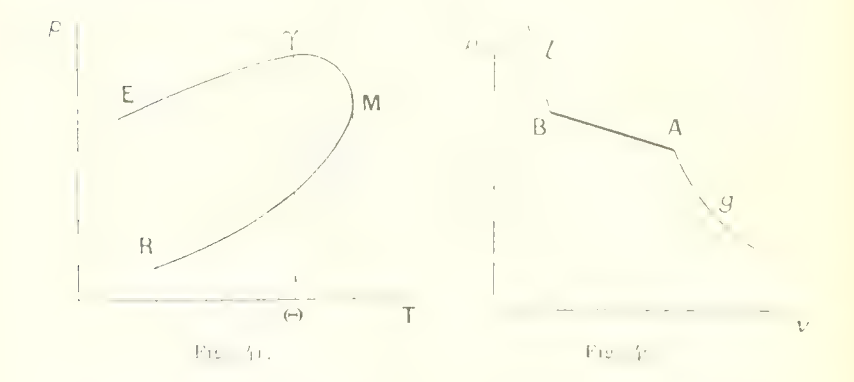


Fig. 43. Fig. 42.

point B est la *ligne d'ébullition*. Le point B atteint ainsi un certain point γ, à une température Θ qui dépend de la composition du mélange (fig. 43).

Comprimons le mélange à une température un peu supérieure à Θ. Nous rencontrons d'abord un premier point de rosée A ; si le volume diminue, la pression augmente, la masse du liquide augmente d'abord, puis diminue (condensation rétrograde) ; au point A', la dernière goutte liquide disparaît (second point de rosée). Le lieu des points A et A' quand T varie, est la ligne de rosée ; cette ligne se raccorde sans aucun point anguleux avec la ligne d'ébullition. Le point γ qui les sépare est le *point de plissement*.

La ligne de rosée RAMA'γ présente un point M dont l'abscisse τ est un maximum (point critique du mélange).

A une température supérieure à τ, aucune liquéfaction n'est possible.

Entre les températures Θ et τ, la liquéfaction partielle est possible. Au-dessous de la température Θ, la liquéfaction totale est possible.



Fig. 33.

Nota. — Il peut arriver que le point M appartienne à la ligne d'ébullition et que τ soit sur la branche inférieure de la courbe totale. Il peut se produire alors de curieux phénomènes de « vaporisation rétrograde ».

Ligne de plissement. — Prenons pour axes OT, Op (fig. 34). Soient G



Fig. 34.

et G deux corps purs, tels que l'on puisse constituer avec G et G des mélanges en toutes proportions. Soit K la courbe des tensions de vapeur du corps G ; cette courbe s'arrête au point critique K. Soit τK la courbe des tensions de vapeur du corps G.

Formons un mélange avec X grammes du corps G_1 et (1 — X) grammes du corps G_2. Traçons la ligne de rosée et la ligne d'ébullition de ce mélange. Quand X prend toutes les valeurs possibles, le point de plissement γ décrit une courbe Γ nommée ligne de plissement ; elle est l'enveloppe de toutes les lignes de rosée, et de toutes les lignes d'ébullition ; elle passe par les points critiques K_1 et K_2 des corps purs. Sa forme, sa disposition par rapport aux axes varient beaucoup avec la nature des deux corps.

Un point du plan, tel que le point I peut appartenir à la ligne de rosée du mélange de composition X et à la ligne d'ébullition du mélange de composition X'.

Comprimons (expériences de Caubet) à la température du point I un mélange de composition Y ; à un certain moment le point figuratif est en I ; la composition de la phase liquide est alors X' ; la composition de la phase gazeuse est X (Duhem).

Ces compositions sont fonctions de T et de p seulement.

II. — LIQUÉFACTION DES GAZ

Quelle que soit la pression, on ne peut liquéfier un corps pur que si on le refroidit au-dessous de la température critique, on ne peut liquéfier totalement un mélange binaire que si on le refroidit au-dessous de la température du point de plissement.

Points de liquéfaction sous la pression atmosphérique : Hélium 4° absolus, Hydrogène 20°3 absolus, Néon 35° absolus.

Azote	195°5	centigr.
Oxygène	182°5	—
Méthane	— 160°	—
Éthylène	— 103°	

On liquéfie facilement sous la pression atmosphérique l'anhydride sulfureux (— 9°), le gaz ammoniac se liquéfie à — 38°5 (on emploie un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium), on peut également liquéfier ces corps à la température ordinaire sous une pression de quelques atmosphères (8atm5 à 20° pour l'ammoniac).

L'éthylène dont la température critique est 9°5 centigr., peut être liquéfié par simple compression à 0° ou mieux dans l'ammoniac bouillant.

En faisant bouillir l'éthylène sous pression réduite, Olzewski et Wro-

blewski ont obtenu des températures voisines de [illegible]. Ils ont pu ainsi liquéfier l'hydrogène, l'azote et l'oxyde de carbone.

Le méthane est presque aussi [illegible] ; [illegible] se liquéfie ; si on le laisse ensuite bouillir sous la pression atmosphérique, il bout à [illegible] ; l'oxygène et l'azote comprimés dans le méthane bouillant se liquéfient (Expériences de Cailletet).

Liquéfaction industrielle de l'air. — *Appareil simple de Hampson.* — L'air, débarrassé de toute trace d'eau et d'acide carbonique, est comprimé à 200 atmosphères et circule dans un long tube T terminé par un robinet de détente. Il se produit un phénomène analogue à celui de Joule et Thomson ; l'énergie interne de l'air est fonction croissante du volume ; la détente adiabatique sans travail extérieur utilisable est accompagnée d'un refroidissement. L'air détendu et refroidi circule dans un tube T' qui entoure le tube T. Le gaz comprimé qui arrive se refroidit ; sa détente elle-même le refroidit encore plus ; la température de tout l'appareil baisse rapidement ; en quelques minutes, le point de rosée de l'air est atteint ; à partir de ce moment une partie de l'air détendu se liquéfie ; le reste passe dans le tube *échangeur de températures* T' et est ensuite repris par le compresseur. Le rendement est d'ailleurs assez faible : un moteur de 4 kilowatts produit environ un litre d'air liquide par heure.

Machine de Linde. — Linde a plus que doublé le rendement de l'appareil d'Hampsom en y apportant les perfectionnements suivants :

L'air pur et sec est comprimé à 200 atmosphères, refroidi dans de l'ammoniac bouillant à — 50° et détendu à l'extrémité d'un tube T de 200 atmosphères à 40 atmosphères ; il se refroidit, circule dans un tube T' qui entoure le tube T (échangeur de températures) et est repris par le compresseur. Comme dans l'appareil d'Hampsom, la température baisse rapidement ; dès qu'elle atteint — 140°, l'air se liquéfie partiellement. On soutire l'air liquide ; quand il passe à la pression atmosphérique, il se vaporise partiellement et se refroidit jusqu'à son nouveau point d'ébullition (— 190° environ). L'air très froid provenant de l'évaporation est envoyé dans un tube qui circule autour de l'échangeur de températures.

Machine de Claude. — La détente adiabatique de l'air enfermé dans un cylindre, avec production d'un travail extérieur utilisable, est accompagné d'un très grand abaissement de température ; une détente suffisante amène la liquéfaction d'une partie de l'air.

Dans la mise en œuvre de cette méthode si simple en principe, on se bute à de nombreuses difficultés. Le problème n'a été résolu pratiquement que depuis quelques années, par Claude.

L'air pur et sec est comprimé à 40 atmosphères seulement. Il passe d'abord dans un échangeur de températures refroidi par les gaz qui ont échappé à la liquéfaction. Deux appareils sont alimentés parallèlement par cet air comprimé et refroidi : 1° une enceinte nommée *liquéfacteur* munie d'un robinet de soutirage. Sous la pression de 40 atmosphères, l'air se liquéfie à — 140°. Il suffira donc d'amener à — 140° le liquéfacteur ; 2° *un cylindre de détente* dont le piston est lubréfié par de l'éther de pétrole, liquide qui devient visqueux à — 190°. Dans ce cylindre, l'air subit une détente adiabatique avec production d'un travail extérieur utilisable ; il se refroidit jusqu'à — 160° ; on ne pousse pas la détente jusqu'au point de rosée ; on fait circuler cet air froid (D) autour du *liquéfacteur*.

L'air enfermé dans le liquéfacteur se liquéfie, on le soutire ; le liquide arrivant à la pression atmosphérique bout violemment ; sa température tombe à — 190° ; le gaz froid qui se dégage est employé à refroidir le liquide à soutirer.

L'air détendu (D) qui a circulé autour du liquéfacteur s'y est réchauffé, il arrive à — 130° dans l'échangeur de température ; l'air qui est envoyé au cylindre de détente n'est qu'à — 100°.

Il est très avantageux d'opérer la détente en plusieurs temps, dans des cylindres distincts (détente compound).

Après chaque détente partielle, l'air (D) se trouve fortement refroidi (— 160°) mais non liquéfié ; il circule autour du liquéfacteur dont l'air est à 40 atmosphères et se liquéfie (— 140°). Ainsi réchauffé jusqu'à — 140°, le gaz (D) est admis dans le cylindre suivant et se détend encore jusqu'à — 160° ; on l'envoie dans un autre serpentin autour du liquéfacteur, et ainsi de suite.

Le rendement est environ 1 litre d'air liquide par heure avec un moteur d'un kilowatt.

Séparation de l'azote et de l'oxygène. — L'air liquide ainsi obtenu est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique. Si l'on fait le soutirage au fur et à mesure de la production du liquide, ce liquide renferme environ 47 % d'oxygène.

Si l'on pousse très loin la liquéfaction, le gaz qui reste ne renferme que 7 % d'oxygène.

Sous une même pression, près de leurs points d'ébullition, l'azote liquide est plus froid que l'oxygène liquide ; si l'on fait barboter de l'air dans l'azote liquide, l'oxygène se condense, et l'azote se dégage. Claude a basé sur cette remarque le principe d'une méthode dite de retour en arrière, pour la préparation de l'azote.

Un réservoir surmonté d'un faisceau vertical de tubes baignés par de l'air liquide reçoit de l'air comprimé et froid. Cet air monte dans les

tubes, s'y liquéfie et barbote à travers les gouttes qui descendent. Les premières gouttes renferment 4[illegible] d'oxygène et tombent promptement. A un niveau supérieur, dans les tubes, le gaz est donc beaucoup plus pauvre en oxygène ; les gouttes qui se forment dans cette région entraînent encore beaucoup de cet oxygène. Dans le haut du tube les gaz abandonnent à l'azote liquide presque pur qui s'y forme les dernières traces de l'oxygène qu'ils conservaient encore.

L'azote recueilli au haut du faisceau ne renferme plus comme impuretés que les gaz rares de l'air. Il se liquéfie dans l'air liquide sous une pression de 4 atmosphères. Il reste une bulle non liquéfiable formée de néon, d'hélium et d'hydrogène.

Le liquide recueilli au bas de l'appareil à tubes verticaux renferme tout l'oxygène, mélangé à un peu plus d'azote. On rectifie ce mélange comme on rectifie les mélanges d'alcool et d'eau ; ici, l'élément le plus volatil est l'oxygène. Une colonne verticale à plateaux reçoit par le bas les gaz riches en oxygène ; à sa partie supérieure on verse de l'azote liquide ; quand le réglage est fait, on recueille de l'azote pur au sommet et de l'oxygène au bas.

Ébullition de l'air liquide. — L'air liquide bout sous la pression atmosphérique à une température comprise entre les points d'ébullition de l'oxygène (− 182°,5) et de l'azote (− 19[illegible]). Si l'on produit l'ébullition dans le vide, la température s'abaisse beaucoup, l'azote se congèle bientôt à − 213° ; à cette température, l'oxygène est encore liquide, on peut le séparer de l'azote solide en l'attirant par un électro-aimant.

L'oxygène se congèle à − 235°.

Toutes ces températures peuvent être mesurées avec précision au moyen d'un thermomètre à hydrogène. Le point critique de ce gaz est en effet beaucoup plus bas (− 241°).

Densité de l'air liquide. — Elle dépend de la composition du liquide. Sous la pression atmosphérique, elle est comprise entre celles de l'azote liquide (0,88) et de l'oxygène liquide (1,12). Elle est donc voisine de celle de l'eau.

Chaleur de vaporisation [illegible]

Propriétés de l'oxygène, de l'azote et de l'air liquides [illegible] expériences faites au cours).

Propriétés absorbantes du charbon aux très basses températures. — Du charbon poreux (charbon de noix de coco) chauffé dans le vide, puis refroidi au-dessous de − 190° ou de − 200°, absorbe énergiquement tous les gaz ; un vide très rigoureux se fait dans un appareil qui communique avec une ampoule à charbon refroidi. L'hélium seul n'est aucunement absorbé.

Liquéfaction de l'hydrogène. — Il est plus difficile de liquéfier l'hydrogène pris à la température de — 190° qu'il n'est difficile de liquéfier l'air pris à la température ordinaire.

Les degrés de l'échelle absolue ne sont pas égaux au point de vue du travail à exécuter. Ainsi, par exemple, le travail extérieur τ produit par une détente adiabatique est, pour un gaz parfait diatomique $\left(\frac{C}{c} = \frac{7}{5}\right)$:

$$\tau = \frac{5}{2} p_0 v_0 \left[\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1\right].$$

τ ne dépend que du *rapport* $\frac{T}{T_0}$ des températures finale et initiale ; il est le même dans les trois cas suivants :

PREMIER CAS

$T_0 = 300°$ absolus $= 27°$ centigr.
$T = 100°$ absolus $= -173°$ centigr.

c'est à peu près le cas de la liquéfaction de l'air atmosphérique.

DEUXIÈME CAS

$T_0 = 60°$ absolus $= -213°$ centigr.
$T = 20°$ absolus (point d'ébullition de l'hydrogène).

c'est le cas de la liquéfaction de l'hydrogène pris à la température de l'azote *solide*.

TROISIÈME CAS

$T_0 = 9°$ absolus.
$T = 3°$ absolus (ébullition de l'hélium).

Il serait à ce point de vue plus rationnel de prendre pour températures absolues les logarithmes des températures absolues actuellement employées. Le zéro absolu s'appellerait alors $-\infty$.

Le point critique de l'hydrogène est à $-241°$.

Dewar a liquéfié l'hydrogène exempt de toute trace d'air au moyen d'un appareil semblable à celui de Linde.

L'hydrogène est comprimé à 180 atmosphères et refroidi dans l'air liquide bouillant sous pression réduite ($-205°$). Il subit une détente à l'extrémité d'un tube entouré d'un serpentin où circule le gaz détendu. La

[illegible] à 20° absolus.

C'est un liquide incolore, transparent, très réfringent, très mobile, très peu dense (densité 0,07). A son contact, l'air se solidifie.

L'hydrogène bouillant sous pression réduite permet d'obtenir des températures encore bien plus basses ; à –260°, l'hydrogène se solidifie.

De beaux travaux sur les propriétés de la matière à très basse température (chaleurs spécifiques, aimantation à saturation, etc.) ont été exécutés au laboratoire cryogène de Kamerlingh Onnes, à Leyde. Toute la série des basses températures est obtenue de la façon suivante :

1° *Cycle à chlorure de méthyle.* — Le chlorure de méthyle liquéfié par simple compression est évaporé sous pression réduite ; la température de –60° environ obtenue est suffisante pour qu'on puisse liquéfier facilement l'éthylène. Le chlorure de méthyle gazeux est recueilli et liquéfié par compression ;

2° *Cycle à éthylène.* — L'éthylène liquide ainsi produit est évaporé sous pression réduite ; la température atteinte est voisine de –150° ; on peut liquéfier l'oxygène à cette température ; le gaz éthylène revient au compresseur en passant d'abord par un échangeur de températures.

3° *Cycle à oxygène.* — Fonctionne de même. Permet d'obtenir –200°.

4° *Cycle à hydrogène.* — Permet d'abaisser la température jusqu'à 20° absolus.

Liquéfaction de l'hélium (K. Onnes). — L'hélium peut être extrait facilement de certains minéraux radioactifs, ou même de l'air.

Un mètre cube d'air renferme environ :

1 à 2 cm³ d'hélium ;

à peu près autant de krypton ;

[illegible] de néon (gaz [illegible]) ;

[illegible] de xénon.

L'hélium comprimé à 100 atmosphères à la température de la solidification de l'hydrogène et détendu brusquement jusqu'à 1 atmosphère se liquéfie dans un appareil analogue à celui d'Hampson. L'hélium liquide est incolore, très peu dense (densité 0,15) ; il bout à 4° absolus. Ses constantes critiques paraissent être 5° absolus et 3 atmosphères.

A la température de l'hélium liquide, les résistances électriques des

métaux purs deviennent nulles : ainsi la résistivité du mercure décroît quand la température s'abaisse ; puis, après un *saut* elle tombe au-dessous du dix-millionième de la valeur qu'elle a dans la glace fondante.

III. — THÉORÈME DES ÉTATS CORRESPONDANTS

Soit $f(p, v, T) = 0$ l'équation de la surface caractéristique d'un corps pur, ne renfermant qu'une seule espèce de molécules.

Soient p_0, v_0, T_0 les constantes critiques de ce corps.

Changeons de variables. Posons : $p' = \frac{p}{p_0}$; $v' = \frac{v}{v_0}$; $T' = \frac{T}{T_0}$; ces quantités s'appellent : pression réduite, volume réduit, température absolue réduite ; ce sont les coordonnées du point courant d'une surface nommée surface caractéristique réduite.

Loi. — *Tous les corps purs ont la même surface caractéristique réduite.*

États correspondants. — On dit que deux corps purs sont dans deux états correspondants quand ces deux états correspondent à un même point de la surface réduite universelle.

La loi précédente se vérifie souvent bien ; mais ce n'est pas une loi très précise. Elle est une conséquence de l'équation de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Il est facile de trouver, en fonction de a et b, les coordonnées p_0, v_0, T_0 du point critique (pour lequel l'isotherme a une racine triple en v) :

$$v_0 = 3b ; \quad p_0 = \frac{a}{27b^2} ; \quad T_0 = \frac{8}{27R}\frac{a}{b}.$$

L'équation réduite est :

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8T$$

quelle que soit la nature du corps.

Loi plus exacte. — Prenons pour variables $\log p$, $\log v$, $\log T$. Par ce changement de variables, on déduit de la surface caractéristique une surface nommée « surface caractéristique logarithmique ».

Loi. — *Les surfaces caractéristiques logarithmiques de tous les corps purs sont égales. On peut passer de l'une à l'autre par une*

simple translation. — La loi précédente n'est qu'un cas particulier de celle-ci.

Vérifications. — Amagat, Young, etc. — En traçant les réseaux d'isothermes en coordonnées logarithmiques sur de grandes feuilles de papier transparent on obtient des dessins identiques, simplement déplacés par translation par rapport aux axes.

En superposant ces dessins, on a fait coïncider les réseaux de corps très divers (azote, [illegible], fluobenzène, isopentane, tétrachlorure de carbone, tétrachlorure d'étain.

Cette loi ne s'applique qu'aux corps purs non polymérisés, dont le mieux étudié est le fluobenzène.

Elle se vérifie mal pour les corps partiellement polymérisés, renfermant plusieurs espèces de molécules, comme le montrent les mesures de poids moléculaires (eau, alcools, acide acétique).

Note. — Des recherches méticuleuses faites par Kirstine Meyer sur des dessins à grande échelle ont conduit à modifier ainsi l'énoncé simple donné ci-dessus.

L'équation caractéristique d'un corps pur (par exemple le fluobenzène) étant connue, on peut passer de cette équation à celle d'un autre corps pur par le changement de variables :

[illegible]

α, β, γ étant des constantes et [illegible] des constantes petites.

Conséquences. — Parmi les conséquences nombreuses de la loi des états correspondants, signalons la suivante.

La chaleur de vaporisation est $L = \frac{T}{J}\frac{dp}{dT}(u' - u)$.

Loin du point critique, u est négligeable ; [illegible] la vapeur comme un gaz parfait $pu' = RT$; d'ailleurs $\frac{R}{J} = \frac{2}{M}$ (M masse moléculaire). D'où :

$$\frac{ML}{T} = \frac{2T}{p}\frac{dp}{dT} = 2\frac{d \log p}{d \log T}.$$

Pour divers corps, dans des états correspondants, $\frac{d \log p}{d \log T}$ a la même valeur ; donc le quotient $\frac{ML}{T}$ est aussi le même.

IV. — ÉTUDE DE LA FUSION

La fusion est le passage d'un corps de l'état communément appelé solide à l'état communément appelé liquide. Nous avons, dans un précédent chapitre, indiqué ce qu'on doit entendre par les termes « solide » et « liquide ».

Lois de la fusion. — La température de fusion ou de solidification d'un corps qui n'est fonction que de la pression. Tant que les phases solide et liquide sont en contact, la température est invariable sous une pression donnée. Pour peu qu'on dépasse la température de fusion, le solide fond ; mais, en général, un liquide exempt de germes cristallins peut être amené à une température beaucoup plus basse que la température de fusion : c'est le phénomène de la surfusion.

Surfusion (Gernez, Tammann). — Deux facteurs caractérisent l'instabilité d'un liquide surfondu : la vitesse de cristallisation et l'apparition spontanée de germes cristallins.

1° Quand on sème un germe cristallin dans une mince et longue colonne de liquide surfondu (maintenue autant que possible à une température invariable) on voit la cristallisation progresser dans la colonne avec une vitesse finie V (plusieurs mètres par seconde pour le phosphore ; 20 centimètres par heure pour le salol à la température ordinaire, etc.). A mesure que la surfusion augmente, V augmente, passe par un maximum, diminue et devient nulle pour les très fortes surfusions.

2° Il arrive très souvent que des germes cristallins (d'ailleurs polymorphes) apparaissent spontanément dans le liquide surfondu. On peut compter leur nombre N par centimètre cube et par seconde (ou par heure suivant les cas). Quand la surfusion augmente, N augmente, passe par un maximum, puis diminue et devient nul à basse température.

La température où il apparaît le plus de germes est inférieure à celle du maximum de V.

Pour faire cesser la surfusion d'un corps, le mieux sera donc de le refroidir jusqu'à la température où il se produit le plus de germes puis de le réchauffer jusqu'à la température où la vitesse de cristallisation est maxima.

A mesure que la surfusion augmente, la viscosité du liquide augmente ; pour les fortes surfusions, la viscosité est telle que le liquide

ne coule plus ; on arrive graduellement à un état que tout le monde appelle solide : c'est l'état vitreux.

Tel est le cas du silicate de calcium, de beaucoup d'autres silicates, du verre ordinaire, etc.

Ainsi, le silicate de calcium cristallisé a un point de fusion bien net ; si on refroidit progressivement le liquide jusqu'à la température ordinaire, on constate que la viscosité augmente très régulièrement jusqu'à ce que le liquide ne puisse plus couler du tout : le verre obtenu est isotrope comme un liquide, et il est très dur à la température ordinaire ; il raie le fer. Inversement, si l'on chauffe ce verre, il se ramollit, c'est-à-dire que sa viscosité diminue progressivement (1) ; sans aucune discontinuité, il redevient un liquide très fluide.

Si l'on maintient quelque temps le verre ramolli dans une flamme, des cristaux se forment et envahissent toute la masse : c'est le phénomène de la dévitrification. Le verre ainsi solidifié devient blanc et fragile ; si l'on élève sa température, on observe une fusion nette.

Les *verres* les plus durs présentent certaines propriétés décelant leur véritable état physique. Ainsi, un fil de verre soumis pendant quelque temps à une torsion ne se détord pas quand on le libère.

Chaleur de fusion. — Pour faire passer à la température absolue T 1 gramme du corps de l'état solide à l'état liquide, il faut dépenser une quantité de chaleur L, nommée chaleur de fusion, et qui est, comme T, uniquement fonction de la pression p. Les volumes spécifiques des deux phases sont : u' pour le liquide ; u, pour le solide. La formule de Clapeyron donne :

$$L = \frac{1}{E} T \frac{dp}{dT} (u' - u).$$

Pour l'eau $u' = 1$ sensiblement ; $u = \frac{1}{0,92}$ (la densité de la glace est environ 0,92) ; $L = 80$ calories. Remplaçons la dérivée $\frac{dp}{dT}$ par le rapport $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ d'accroissements finis :

$$\Delta T = \frac{T}{LE} (u' - u) \Delta p.$$

Si Δp est positif, ΔT est négatif.

Faisons $\Delta p = 1$ atm $= \frac{76}{75} \cdot 10^6$ C.G.S. ; $T = 273$, nous trouvons

(1) C'est la soi-disant « fusion vitreuse », qui n'est pas une fusion, puisque le corps est déjà liquide.

$\Delta T = -0°0075$. Le point de fusion de la glace sous la pression de 1000 atmosphères est donc $-7°5$ centigr. (1).

Mousson a pu exercer sur la glace des pressions encore plus fortes et en abaisser le point de fusion jusqu'à $-18°$.

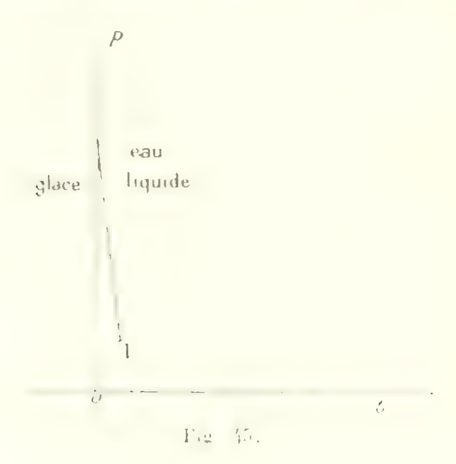


Fig. 45.

Les premières mesures quantitatives sont celles de Lord Kelvin. La vérification de la formule de Clapeyron a toujours été satisfaisante.

La courbe $p = f(T)$ est une droite de coefficient angulaire très grand et négatif, elle s'arrête au *triple point* T (fig. 45).

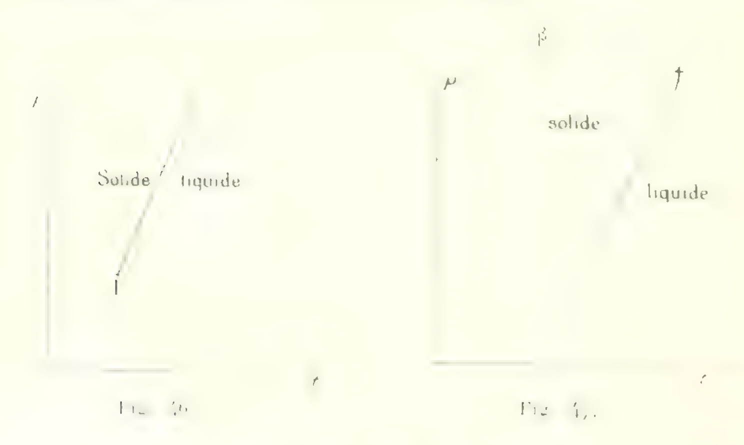


Fig. 46. Fig. 47.

Corps autres que l'eau (fig. 46). — Le solide est plus dense que le liquide, $u' - u$ est positif, la courbe $p = f(T)$ a un coefficient

(1) Le liquide et le solide sont très peu compressibles ; $u' - u$ ne varie pas sensiblement, même pour de grandes variations de pression.

angulaire positif. Le point de fusion s'élève avec la pression. De nombreux physiciens (Thomson, Bunsen, etc.) ont vérifié pour diverses substances la formule de Clapeyron. Tammann a constaté que pour d'énormes pressions, la courbe $p = f(t)$ s'incurve et présente une tangente verticale ; il est possible qu'elle tourne ensuite et que le domaine de l'état cristallin soit limité par une grande *boucle* (fig. 47).

V. — ÉTUDE DE LA SUBLIMATION

La sublimation, ou passage d'un corps de l'état solide à l'état gazeux, se fait suivant les mêmes lois que la vaporisation.

Le système solide-vapeur est univariant. On peut prendre la température T pour variable indépendante. Sont uniquement fonction de T :



Fig. 48.

1° La pression p de la vapeur quand les deux phases coexistent en équilibre (on l'appelle tension maxima) ; la courbe $p = f(T)$ s'arrête au triple point où elle rencontre les courbes de vaporisation et de fusion ;

2° La dérivée $\frac{dp}{dT}$;

3° Les volumes spécifiques u et u' du solide et de la vapeur en présence l'un de l'autre ; u est négligeable devant u' ;

4° La chaleur de sublimation L (quantité de chaleur nécessaire pour

vaporiser 1 gramme du solide sans changer la température ni la pression. La formule de Clapeyron donne

$$L = \frac{T}{E}\frac{dp}{dT}(u' - u).$$

Le réseau des isothermes dans le cas de la sublimation (fig. 48) ressemble absolument à celui de la vaporisation, mais il est tronqué par l'isotherme t du triple point ; au-dessus de la température de ce point, le corps ne peut exister à l'état solide en présence de sa vapeur.

Soit qABf une isotherme décrite à basse température : l'arc qA correspond à la compression de la vapeur ; au point A apparaissent des



Fig. 49.

cristaux ; le palier AB a pour ordonnée la tension maxima ; au point B tout est solidifié ; l'arc Bf correspond à la compression du solide. Pour les corps autres que l'eau, cet arc s'élève très rapidement ; pour l'eau, il est arrêté au point de fusion f, à une pression d'autant plus forte que la température est plus basse.

Le triple point. — Le système solide — liquide — vapeur ne peut subsister en équilibre qu'à une seule température t_t et une seule pression p_t, car il n'y a alors qu'un seul constituant et trois phases ; il n'y a plus aucune variable indépendante.

Prenons pour axes Ot, Op (fig. 49). Trois courbes viennent passer par le point I de coordonnées t_t et p_t : 1° la courbe IK des tensions de vapeur du système liquide — vapeur ; cette courbe est limitée au point critique K ; grâce au phénomène de la surfusion, elle peut être prolongée en Ia au-delà du triple point I ; 2° la courbe Ib des tensions de

vapeur du système solide — vapeur; 3° la courbe Ic des variations du point de fusion avec la pression.

Le plan est divisé par ces courbes en régions aisément reconnaissables : 1° le domaine de l'état solide ; sous une pression donnée, la température est plus basse que la température de fusion, donc ce domaine est à gauche de la courbe Ic ; à une température donnée, la pression est plus forte que la tension de sublimation, donc ce domaine est au-dessus de la courbe Ib ; 2° le domaine des états fluides, qui près du triple point, est partagé en domaine des états liquides (au-dessus de IK) et domaine des états gazeux (au-dessous de IK et de Ib).

Au triple point, les trois phases ont des volumes spécifiques u_1 (pour la vapeur), u_2 (pour le liquide), u_3 (pour le solide). Les chaleurs latentes ont pour valeur : L (pour la vaporisation); F (pour la fusion); S (pour la sublimation).

Les trois courbes de transformation ont pour coefficients angulaires respectivement α, β, γ. On a

$$L = \frac{1}{E} \alpha T (u_1 - u_2),$$

$$F = \frac{1}{E} \beta T (u_2 - u_3),$$

$$S = \frac{1}{E} \gamma T (u_1 - u_3).$$

Pour vaporiser à la température et à la pression du triple point 1 gramme du solide, il faut fournir la quantité de chaleur S. On peut arriver au même état final en fondant d'abord le solide, ce qui absorbe la quantité de chaleur F, puis en vaporisant le liquide, ce qui absorbe L ; donc S = L + F. Or F n'est jamais nul, donc S > L, donc $\gamma > \alpha$. Donc la courbe Ib est au-dessous de la courbe Ia.

Dans le cas de l'eau, les coordonnées du triple point sont − 0°007 et p = 4mm,6 ; de ce point jusqu'à − 20°, la courbe Ib n'est que fort peu au-dessous de la courbe Ia, mais sa différence des ordonnées est mesurable.

Forme de la surface caractéristique d'un corps pur. — Prenons un cas simple. Supposons que le corps n'ait qu'une seule forme cristalline. Supposons que, lors de la fusion du corps, le solide soit plus dense que le liquide.

Soient Ov, Op, OT les axes, disposés comme dans la figure 20 :

1, isotherme à haute température ;

2, *idem* ;

3, isotherme critique ;

K, point critique ;

4, 5, isothermes à des températures plus basses.

iKr, courbe de saturation relative au système liquide + vapeur.

aj, droite parallèle à Ov et ayant la température et la pression du triple point.

6, isotherme décrite un peu au-dessus de la température du triple point : l'arc $6a$ correspond à la compression du gaz ; ab, à la liquéfaction ; bc, à la compression du liquide ; la compression amène (en c) la solidification ; le palier cd correspond à la fusion ; ensuite on ne comprime plus que le solide.

7, 8, isothermes décrites au-dessous de la température du triple point : le palier parallèle à Ov correspond à la sublimation.

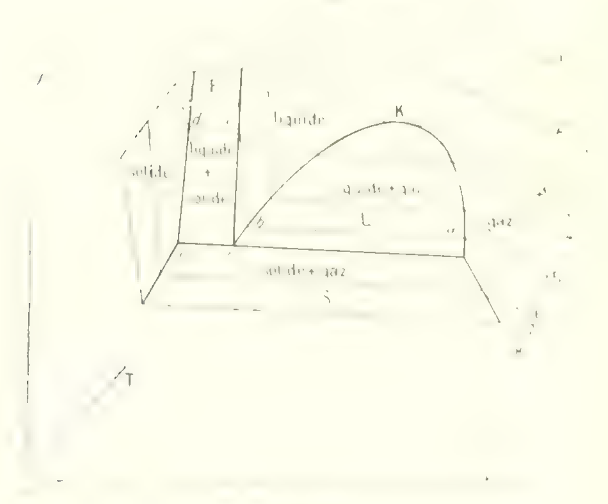


Fig. 50.

La surface caractéristique présente trois parties plates L, S, F qui coupent à angles vifs les régions des états gazeux, liquide et solide. Ces trois parties plates se projettent sur le plan TOp suivant les trois courbes IK, Ib, Ic, que nous considérions ci-dessus. La droite aj se projette en I.

VI. — NOTE SOMMAIRE SUR LES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES

En général, un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines distinctes. Le passage d'une de ces formes à une autre se fait suivant des lois analogues à celles de la fusion.

Premier exemple. — *Soufre.* — Parmi les diverses formes cristallines que peut prendre le soufre, deux sont très remarquables et très faciles à produire :

1° Le soufre dit *octaédrique*, stable à la température ordinaire, densité 2,07 ;

2° Le soufre dit *prismatique*, qui fond à 120°, densité 1,97.

La transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique se fait sous la pression normale à [illegible] ; pour transformer 1 gramme de soufre octaédrique en soufre prismatique à [illegible], on fournit une quantité de chaleur positive L.

Le système octaèdres + prismes est univariant ; si l'on prend la pression p pour variable indépendante, la température T de transformation, la chaleur de transformation L et les volumes spécifiques sont uniquement fonction de p. La formule de Clapeyron donne :

$$L = \frac{T}{E}\frac{dp}{dT}\left(\frac{1}{1,97} - \frac{1}{2,07}\right) > 0.$$

Donc $\frac{dp}{dT}$ est positif ; la température de transformation est fonction croissante de la pression. — La courbe CD $[p = f(T)]$ sépare le domaine des octaèdres (qui est à sa gauche et au-dessus d'elle) de celui des prismes (à sa droite) (fig. 51).

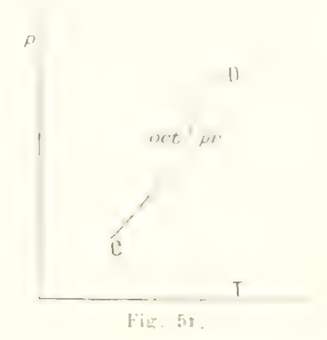


Fig. 51.

Les mesures peuvent se faire commodément dans un tube plein de sulfure de carbone et scellé, [illegible] deux baguettes contenant l'une des octaèdres, l'autre des prismes. À une certaine température, sous la pression fixe, il y a équilibre ; si l'on abaisse la température, les prismes disparaissent, les octaèdres se multiplient, et inversement. Les températures de transformation sont [illegible] pour $p = 1$ atm. ; [illegible] pour $p = 4$ atm. ; [illegible] pour $p =$ [illegible], etc.

Le sulfure de carbone est un dissolvant commun aux deux variétés ;

il a pour rôle de faciliter et d'accélérer la transformation, qui sans lui serait lente.

Les prismes peuvent être amenés au-dessous de 95°4 sous la pression normale, ils sont alors dans un état instable, au contact d'un octaèdre, ils se transforment (assez lentement) en octaèdres. Les octaèdres peuvent être chauffés au delà de 95°4 ; on peut les fondre avant qu'ils aient eu le temps de se transformer en prismes, leur point de fusion est 114°6.

Nous avons à considérer quatre systèmes invariants et six systèmes univariants.

Prenons pour axes OT, Op (fig. [illegible]).



Fig. 5[illegible].

ABK courbe des tensions de vapeur du soufre liquide.

BD courbe de fusion des prismes.

CB courbe des tensions de vapeur des prismes (sublimation des prismes).

B triple point du système prismes + liquide + vapeur ([illegible]).

CD courbe de transformation des octaèdres en prismes.

FCA courbe des tensions de vapeur des octaèdres.

C point triple du système octaèdres + prismes + vapeur (95°4).

Les octaèdres pouvant être amenés au delà de leur température de transformation en prismes, on peut encore observer d'autres systèmes instables.

AD courbe de fusion des octaèdres.

A point triple du système octaèdres + liquide + vapeur (114°6).

D point triple du système octaèdres + prismes + liquide (151° et 1.280 atm. d'après Tammann, la figure n'est pas faite à l'échelle).

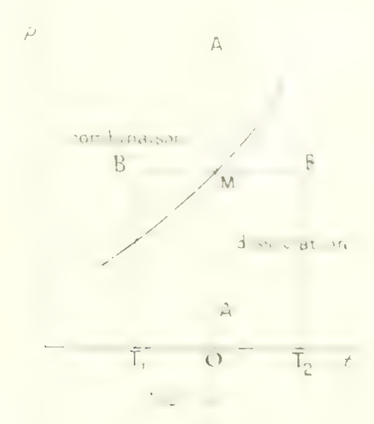
Le système octaèdres + prismes + liquide + vapeur n'a jamais été observé en équilibre. Dans un pareil système, il n'y aurait qu'un seul composant et quatre phases, le nombre des variables indépendantes serait négatif.

Deuxième exemple — *Étain.* — On connaît deux variétés d'étain solide, se transformant l'une dans l'autre d'après les mêmes lois que celles de la fusion. La température de transformation sous la pression normale est environ 18° centigr. ; au-dessus de 18°, la forme stable est l'étain blanc ordinaire, de densité 7,28 ; au-dessous de 18°, la forme stable est l'étain gris, ou « *peste de l'étain* », ou « étain malade », de densité 5,75.

L'étain blanc refroidi au-dessous de 18° et touché par de l'étain gris prend la peste et tombe en poussière. Les germes d'étain gris apparaissent d'ailleurs d'eux-mêmes et se développent plus ou moins vite ; le maximum d'instabilité est vers — 48° ; l'étain blanc à très basse température (— 80° et au-dessous) ne se transforme plus en étain gris, de même qu'un liquide très refroidi et surfondu ne cristallise ni spontanément, ni au contact d'un germe.

VII. — NOTE SOMMAIRE SUR LES DISSOCIATIONS

Nous n'envisagerons dans ce paragraphe que le cas des systèmes univariants, où il existe une tension de dissociation uniquement fonction de la température (1).



On sait que le nombre des variables indépendantes d'un système comprenant φ phases et C constituants indépendants, est donné par la formule : $v = C + 2 - \varphi$.

Ainsi, dans la dissociation de l'oxyde CuO, trois phases sont en pré-

(1) La formule de Clapeyron s'applique alors comme dans le cas de la vaporisation.

solide (CaO solide, CO^3Ca solide et l'oxygène gazeux), il y a deux composants, donc $v = 1$.

Prenons un autre exemple : le carbonate de calcium CO^3Ca se dissocie en donnant de la chaux CaO et de l'anhydride carbonique CO^2. Nous avons ici trois phases, deux composants ; le système est univariant. Traçons la courbe des *tensions de dissociation* (fig. 53). Si, à une température déterminée Θ, nous ajoutons, dans l'appareil où se fait la dissociation, de l'anhydride carbonique de façon à augmenter la pression, il y a combinaison $CO^2 + CaO = CO^3Ca$, jusqu'à ce que la pression soit revenue à sa valeur primitive ; le point figuratif descend de A'' en M. Si, au contraire, nous faisons un vide partiel, du carbonate se décompose pour rétablir la tension de dissociation correspondant à la température considérée ; le point figuratif remonte de A' vers M. Si nous élevons la température à pression constante (B) il y a dissociation ; si nous abaissons la température à pression constante (B') il y a combinaison.

La loi de Moutier règle les dégagements et les absorptions de chaleur à pression constante pendant la dissociation. Sous une pression donnée, il existe une température Θ au-dessous de laquelle le seul phénomène possible est la combinaison. Au-dessus de cette température le carbonate se dissocie complètement.

Loi. — Celle des deux transformations qui a lieu à la température la plus basse T_1 dégage de la chaleur ; celle des deux transformations qui a lieu à la température la plus haute T_2 absorbe de la chaleur.

Démonstration. — Soit $\Phi = U - ETS + pV$ le potentiel thermodynamique à pression constante. Soit C la capacité calorifique du système ; $C_p = dQ/dT$; partant de là on calcule aisément la dérivée

$$(1) \qquad \frac{d}{dT}\left(\frac{\Phi}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}(U + pV).$$

Le passage du système de l'état 1 à l'état 2 n'est possible que si l'on a

$$\Phi_2 - \Phi_1 < 0.$$

Posons

$$\zeta = \frac{\Phi_2}{T} - \frac{\Phi_1}{T} ;$$

[illegible] $\zeta = 0$ [illegible].

Supposons que pour $T < \Theta$ ζ soit positif, pour $T > \Theta$, ζ sera négatif. L'équation (1) donne

$$\frac{d\zeta}{dT} = -\frac{1}{T^2}[U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)].$$

La quantité de chaleur dégagée est donnée par la formule

$$Q = E[U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2)].$$

Par suite, la formule s'écrit

$$\frac{d\mathfrak{F}}{dT} = -\frac{L_q}{T^2}.$$

Si q est positif, c'est-à-dire s'il faut fournir de la chaleur au système pour le faire passer de l'état 1 à l'état 2, $\mathfrak{F}$ est fonction décroissante de T. Or $\mathfrak{F}$ est nul pour $T = \Theta$ et négatif pour toute transformation possible. Donc $T > \Theta$. Celle des deux transformations qui a lieu à la température la plus élevée absorbe de la chaleur.

Si les transformations se font sous volume constant, on ferait, au moyen du potentiel thermodynamique sous volume constant, un raisonnement analogue.

CHAPITRE XI

AUTRES APPLICATIONS DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

I. NOTE SOMMAIRE SUR LES SYSTÈMES HOMOGÈNES GAZEUX

Considérons des gaz voisins de l'état parfait et formant un mélange homogène. La loi de Dalton s'exprime par l'équation :

$$pv = n\mathrm{RT}$$

R est la constante relative à une molécule-gramme d'un gaz parfait quelconque, on a sensiblement :

$$\mathrm{R} = 8{,}3 \times 10^7 \text{ C. G. S.} = 0{,}99 \times 2\mathrm{E}$$

n est le nombre de molécules-grammes contenues dans le volume v.

Parois semi-perméables. — On dit qu'une paroi est semi-perméable pour un gaz quand elle laisse passer ce gaz librement en arrêtant tous les autres gaz.

Van't Hoff a fait grand usage dans ses raisonnements des parois semi-perméables, qui ne sont que des fictions théoriques.

Néanmoins, citons le platine, le quartz etc. au rouge qui sont perméables pour l'hydrogène. Par exemple, le platine au rouge laisse passer l'hydrogène jusqu'à la pression de 10^{-6} mm. de mercure et ne se laisse pas traverser par l'air à la pression atmosphérique. On fait un vide rigoureux dans un ballon plein d'hydrogène pur et muni d'une tubulure de platine en chauffant celle-ci dans l'air en la protégeant de tout contact avec des flammes hydrogénées.

Loi d'action de masses. — Guldberg et Waage ont découvert les lois indiquées ci-dessous, relatives aux systèmes homogènes gazeux.

Van't Hoff, en remarquant qu'il existe autant de parois semi-perméables qu'il [illegible], a déduit les lois de Guldberg et Waage des principes de la thermodynamique ; cette hypothèse sur l'existence des parois semi-perméables [illegible] quelque valeur à sa démonstration.

[illegible]

[illegible]

[illegible] partielles des constituants sont liés par la relation :

[illegible]

H étant une constante pour une température fixée.

[illegible] d'un corps A_1, n_2 molécules d'un corps A_2, etc., et q_1 molécules d'un corps B_1, q_2 molécules d'un corps B_2, etc., le tout formant un système gazeux :

[illegible]

L'expression de la loi d'équilibre est :

[illegible]

Si l'on passe des logarithmes aux nombres et si l'on remplace les pressions par les concentrations on a :

[illegible]

Telle est la loi d'« action de masses ». L'expérience a toujours confirmé l'exactitude de cette loi à condition que les pressions ne soient ni très fortes, ni très faibles.

[illegible] en fonction de T est donnée par la formule :

[illegible]

[illegible]

[illegible]

En vertu de la première loi, on a :

[illegible]

Les expériences ont été faites par Lemoine, Bodenstein, etc.

A 265°, la réaction est si lente qu'il faut près d'un an pour arriver à l'équilibre, mais l'état d'équilibre est le même, qu'on parte de 2HI ou de $H_2 + I_2$. Pour le vérifier, on enferme de l'acide iodhydrique dans un tube et de l'iode et de l'hydrogène dans un autre tube ; on les plonge dans un bain à température constante jusqu'à ce qu'il y ait équilibre. En refroidissant brusquement les deux tubes, on surprend le contenu gazeux dans l'état où il se trouvait au moment du refroidissement, et on l'analyse. A 360° l'état d'équilibre est atteint au bout d'une semaine ; à 440°, au bout de quelques heures (Ces expériences ont été troublées par la réaction de l'acide iodhydrique sur le verre). Partons de l'acide iodhydrique pur, il se forme autant de molécules d'iode que d'hydrogène donc :

$$C_{H_2} = C_{I_2}$$

Alors :

$$\frac{C_{H_2}}{C_{HI}} = \sqrt{K} = f(T) ;$$

K a bien été trouvé indépendant de la pression. Pour l'acide iodhydrique, le degré de dissociation est indépendant de la pression.

L'étude de ces questions fait partie du cours de Chimie-Physique. Il en est de même pour la loi du déplacement de l'équilibre, de *Le Châtelier*. Citons seulement, sans même donner d'exemples, les lois suivantes, conséquences immédiates de ce qui précède.

Lois. — 1° Lorsque la dissociation ou la combinaison n'entraîne pas de variation de volume à pression constante, le degré de dissociation ne dépend pas de la pression. 2° En général la dissociation entraîne une augmentation de volume à pression constante ; alors, à température constante, la dissociation est d'autant plus grande que la pression est plus faible.

En effet, prenons une molécule-gramme d'un corps B qui se dissocie en donnant n_1 molécules d'un composé gazeux A_1, n_2 molécules d'un autre composé gazeux A_2, etc., c'est-à-dire que $B \rightleftarrows n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots$ Soient p_1, $p_2 \ldots$ les pressions partielles dans le mélange des corps A_1, $A_2 \ldots$ on a $p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots = Kp$; p étant la pression propre du composé non dissocié B dans le mélange. La pression totale du mélange est :

$$P = p + p_1 + p_2 + \ldots$$

Formons le rapport $\frac{p}{p_1}$:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{1}{K} p_1^{n_1 - 1} [illegible] p_2^{n_2} [illegible]$$

Quand P [illegible] chacune des pressions partielles $p, p_1 \ldots$ tend [illegible] le premier membre de l'équation précédente

tend donc vers zéro. Mais p tend déjà vers zéro, donc z est un infiniment petit d'un ordre supérieur. Ainsi lorsque la pression totale du mélange tend vers zéro, le système tend à se dissocier complètement.

Vérifications de la loi relative au déplacement de l'équilibre chimique par variation de température. — Si le composé est exothermique, une élévation de température [illegible] la dissociation [illegible] un [illegible] pour [illegible] c'est la loi de Moutier ; dans le cas général [illegible] la formule :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

Si le composé est endothermique, U est négatif, donc aussi $\frac{dH}{dT}$: le corps se dissocie de plus en plus quand [illegible] C'est l'inverse pour les corps endothermiques [illegible] tions ; ainsi, la vapeur d'eau [illegible] se décompose de plus en plus complètement à mesure que la température [illegible] D'autre part, l'ozone est un corps endothermique [illegible] chauffé se transforme partiellement en ozone et la proportion d'ozone formé croît avec la température, [illegible]

(*Nota.* — Si nous refroidissons brusquement le mélange d'oxygène et d'ozone, nous immobilisons en quelque sorte la dissociation dans la phase qu'elle présentait ; nous obtenons ainsi de l'ozone à la température ordinaire, mais de l'ozone dans un état instable).

Il en est de même pour l'oxyde d'argent, le peroxyde de ruthénium, etc. Quelques mesures quantitatives ont été effectuées.

U_p se calcule d'après les tables de thermochimie de Berthelot ; soit Q l'indication fournie par ces tables, [illegible] R par 2E :

$$\frac{d \log_e K}{dT} = \frac{Q}{2T^2}$$

C'est cette formule qui [illegible]

II. — ÉTUDE DES DISSOLUTIONS ÉTENDUES

Les lois qui régissent les solutions [illegible] celles que nous venons d'étudier pour les gaz [illegible] les notions de pression osmotique [illegible] semi-perméables.

Nous avons [illegible] cas des gaz. Dans le cas des solutions la définition est analogue. Il existe des parois semi-perméables naturelles et artificielles. Parmi les premières, citons l'enveloppe du protoplasma des cellules végétales, qui laisse passer l'eau et s'oppose au passage des sels.

Prenons une cellule dont le liquide protoplasmique contient 7 gr. 5 de chlorure de sodium par litre. Immergeons cette cellule dans l'eau pure ; l'eau rentre dans la cellule, car l'enveloppe laisse rentrer l'eau et non le sel ; la cellule gonfle et éclate. Immergeons au contraire la cellule dans une solution concentrée de chlorure de sodium ; l'eau contenue dans la cellule en sort, le protoplasma se contracte. Si la solution extérieure est au même titre que le liquide contenu dans la cellule, la forme de l'enveloppe reste invariable.

Parmi les parois semi-perméables artificielles, signalons la membrane de Traube. Un vase poreux rempli d'une solution diluée de ferrocyanure de potassium est immergé dans une solution diluée de sulfate de cuivre.

Les deux liquides se rencontrant dans les fins canaux du vase poreux forment un précipité colloïdal de ferrocyanure de cuivre, qui remplit bientôt tous les pores du vase. Cette paroi se laisse traverser par l'eau et arrête certaines matières dissoutes comme le sucre. On lave le vase poreux, on mastique dessus un tube très long, on le remplit jusqu'à un certain niveau d'une solution aqueuse quelconque, par exemple de l'eau sucrée, et on l'immerge jusqu'à ce niveau dans de l'eau pure. De l'eau entre dans l'appareil, il ne sort pas de sucre et l'on voit le niveau dans le tube s'élever beaucoup. Quand la colonne liquide soulevée a atteint une certaine hauteur, elle reste fixe ; il y a équilibre ; la différence des pressions à l'extérieur et à l'intérieur du vase poreux, différence qui est mesurée par la colonne liquide soulevée, se nomme pression osmotique de la solution considérée. Pour une solution aqueuse de sucre à 5 o/o de sucre, la pression osmotique est de 4 atmosphères. C'est à Pfeiffer que sont dues les premières expériences quantitatives sur la pression osmotique.

Lois. — 1° La pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire au poids de matière dissoute dans un volume déterminé de dissolvant ;

2° La pression osmotique d'une solution varie proportionnellement à la température absolue.

Ces deux lois sont réunies dans la formule $PV = nRT$, P étant la pression osmotique, V le volume de la solution, n le nombre de molécules-grammes du corps dissoutes dans un litre par exemple du dissolvant, R une constante et T la température absolue. *Ces lois ne s'appliquent qu'aux solutions non électrolytes.*

La constante R de la formule précédente, a la même valeur que la constante des gaz ($8{,}3 \times 10^7$ C. G. S.).

Van 't Hoff a donné (1) une démonstration thermodynamique de la formule $PV = nRT$.

(1) Voir par exemple, Van 't Hoff, *Leçons de chimie physique*, traduction [illegible], tome II, page [illegible]. La démonstration de Van 't Hoff suppose [illegible]

Solutions isotoniques. — On dit que des solutions sont isotoniques quand elles ont même pression osmotique. En vertu de la formule PV = RT, les solutions isotoniques contiennent, sous un même volume de dissolvant, le même nombre de molécules du corps dissous. Ainsi, dissolvons dans dix litres d'eau une molécule-gramme de sucre, soit 342 grammes ; dissolvons de même une molécule-gramme de résorcine, soit 110 grammes, dans dix litres d'eau ; et dans un troisième vase, dissolvons une molécule d'urée (60 gr.) dans dix litres d'eau. Ces trois solutions ont la même pression osmotique ; ce sont des solutions isotoniques. Il résulte du principe de Carnot que *les solutions isotoniques ont même tension de vapeur.*



FIG. [illegible]

Imaginons en effet une enceinte [illegible] deux vases ouverts A et B [illegible] d'un long tube C [illegible]

[illegible]

ture de congélation de la solution : comme pour toutes les solutions isotoniques en question la courbe des tensions de vapeur est AD, toutes ces solutions isotoniques auront même point de congélation.

Remarque. — Traçons la courbe EH des tensions de vapeur d'une solution saturée. Cette courbe rencontre BG en un point E qu'on appelle point d'eutexie : pour ce point il y a équilibre entre le sel solide, la glace, la solution et la vapeur.

Lois de Raoult. — Raoult a donné, relativement aux solutions diluées non conductrices, trois lois importantes pour la détermination des poids moléculaires.

Première loi. — L'abaissement de la tension de vapeur pour une température donnée d'une solution diluée, est donné par la formule :

$$p - p_1 = \frac{C_1 m}{D M} \qquad (1)$$

p étant, à la température considérée, la tension de vapeur du dissolvant pur ; p_1 celle de la solution diluée ; D la masse du dissolvant ; m la masse du corps dissous, dont la masse moléculaire est M ; C_1 est une constante que l'on peut déterminer par l'expérience pour chaque dissolvant. D'où M. Ce procédé de mesure des poids moléculaires a reçu le nom de *tonométrie*.

Deuxième loi. — L'élévation du point d'ébullition d'une solution diluée au-dessus du point d'ébullition du dissolvant pur est donnée par la formule :

$$T_1 - T = \frac{C_2 m}{D M} \qquad (2)$$

D, m, M ont les mêmes significations que précédemment. T_1 est le point d'ébullition de la solution, T celui du dissolvant pur, C_2 une constante que l'on détermine par l'expérience pour chaque dissolvant. La formule (2) sert aussi à la détermination des poids moléculaires. Ce procédé s'appelle *ébullioscopie*.

Troisième loi. — L'abaissement du point de congélation d'une solution diluée est donné par la formule :

$$t - t_1 = \frac{C_3 m}{D M} \qquad (3)$$

D, m, M ont toujours les mêmes significations ; t et t_1 sont les points de congélation du dissolvant et de la solution ; C_3 est une constante qu'on détermine expérimentalement pour chaque dissolvant. La

formule (3) peut aussi servir à déterminer M. La détermination des poids moléculaires par la méthode d'abaissement du point de congélation s'appelle *cryoscopie*.

Les formules (1), (2) et (3) ne sont valables que pour les solutions diluées non électrolytes. Nous allons, au moyen des principes de la thermodynamique, calculer les constantes de la tonométrie, de l'ébullioscopie et de la cryoscopie.

4° *Calcul de l'abaissement de tension de vapeur pour les solutions infiniment diluées et non dissociées.* — Enfermons dans une enceinte à température constante un dissolvant pur (fig. [illegible]). Plongeons dans ce liquide un tube large contenant une solution très diluée. Si le tube est fermé à sa partie inférieure par une paroi semi-perméable laissant

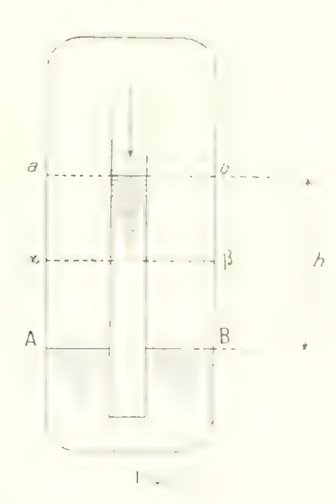


Fig. [illegible]

passer le dissolvant seul, le niveau se fixe dans un plan ab, tel que h[illegible], [illegible] étant la pression osmotique [illegible] la densité de la solution ; c'est aussi la densité du dissolvant, puisqu'on a affaire à une solution très diluée.

Soit M la masse moléculaire du dissolvant ; soit N le nombre de molécules-grammes de ce dissolvant contenues dans l'unité de volume. La masse de l'unité de volume est $M \times N$ [illegible].

Au niveau AB, soit p la pression de la vapeur, qui remplit l'enceinte ; soit p' la pression de cette vapeur au niveau ab. Si δ' est la densité de la vapeur du dissolvant à un niveau intermédiaire $\alpha\beta$ on a sensiblement $\Delta p = p - p' =$ [illegible]

Dans l'unité de volume de la solution il y a n molécules du corps

dissoutes dans N molécules du dissolvant, n étant d'ailleurs très petit devant N, la pression osmotique est $\varpi v = n$RT.

Appliquons à la vapeur la loi des gaz parfaits. M grammes occupant le volume v, sous la pression p, on a : $pv =$ RT, d'où $v = \frac{RT}{p}$ (pour M gr.).

Le volume occupé par un gramme de la vapeur dans les mêmes conditions de température et de pression est donc $\frac{RT}{Mp}$. Donc la masse spécifique σ de la vapeur est $\sigma = \frac{Mp}{RT}$.

Rassemblons les équations que nous venons d'obtenir :

$$\begin{cases} \Delta p = h\sigma \\ h\delta = \varpi \\ \varpi v = n\text{RT} \\ \text{MN} = \delta v \\ \sigma = \dfrac{Mp}{RT} \end{cases}$$

Multiplions membre à membre ces cinq égalités, nous obtenons : $\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}$; p est la tension de vapeur du dissolvant, à la température considérée, et $p - \Delta p$ la tension de vapeur de la solution à cette même température.

La formule précédente n'est pas absolument exacte car on s'est placé dans un cas limite en supposant la solution infiniment diluée, en outre on a traité la vapeur comme un gaz parfait.

Abaissement moléculaire par kilogramme de dissolvant. — C'est l'abaissement qu'on obtient en dissolvant une molécule-gramme d'un corps quelconque dans un kilogramme du dissolvant. On a alors $n = 1$ et $N = \frac{1000}{M}$. On en déduit $\frac{\Delta p}{p} = \frac{M}{1000}$,

$\Delta p = p\frac{M}{1000}$.

C'est la formule de la tonométrie ; elle est souvent d'accord avec les résultats fournis par l'expérience. $\frac{\Delta p}{p}$ est indépendant de la pression. Il en résulte que la courbe des tensions de vapeur d'une solution se déduit de la courbe des tensions de vapeur du dissolvant en multipliant les ordonnées par un rapport constant qui est $\left(1 - \frac{n}{N}\right)$. Les courbes des tensions de vapeur de la solution et du dissolvant seront sensiblement parallèles dans un petit intervalle de température.

[illegible] — [illegible]

$\frac{\Delta p}{\Delta T}$ = sensiblement $\frac{dp}{dT}$ [illegible]

[illegible] en outre, le volume spécifique du liquide est négligeable devant le volume

[illegible]

[illegible]

la formule de la tonométrie donne [illegible]

Donc :

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Traitons la vapeur comme un gaz parfait : soit M le poids moléculaire du dissolvant [illegible]

[illegible] l'expression de ΔT [illegible]

$$\Delta T = \frac{T}{EL}\,\frac{n\,RT}{N\,M};$$

MN est le poids du dissolvant ; calculons *l'élévation moléculaire par kilogramme de dissolvant* ; il suffit de faire $n = 1$ et $MN = 1.000$. Si nous remarquons d'ailleurs que R est sensiblement égal à 2E, nous obtenons $\Delta T = \frac{2}{1\,000}\frac{T^2}{L}$. Supposons que le dissolvant soit l'eau.

$$T = 100^\circ \text{ cent.} = 373^\circ \text{ abs.}$$

$$L = 537, \quad \Delta T = \frac{2}{1\,000} \cdot \frac{373^2}{537} = 0^\circ 5 \text{ environ.}$$

Donc, si dans un litre d'eau nous dissolvons une molécule-gramme de sucre, soit 342 grammes, et si nous supposons applicable à cette solution, qui est loin d'être diluée, la formule précédente, nous ne devons constater qu'une élévation de 0°5 dans la température d'ébullition. L'ébullioscopie manque donc de sensibilité.

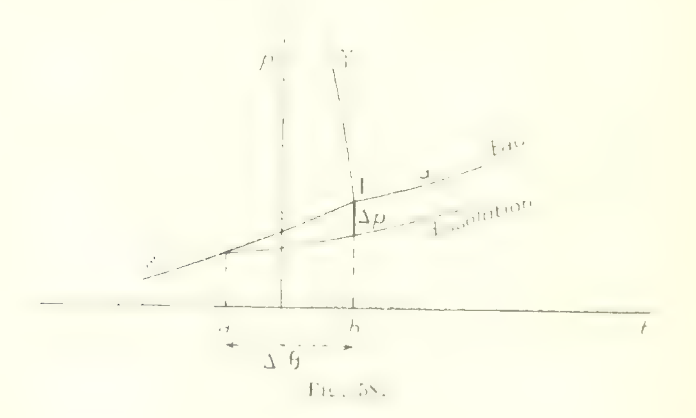


Fig. 58.

3. *Calcul de l'abaissement du point de congélation des solutions diluées.* — Pour fixer les idées, nous supposerons que l'eau est le dissolvant. Traçons (fig. 58) les courbes : de fusion de la glace, des tensions de vapeur de l'eau et de la dissolution ; traçons aussi la courbe de sublimation de la glace. — nous savons que les courbes des tensions de vapeur et de l'eau et la dissolution peuvent être regardées comme parallèles dans un intervalle assez petit que nous prendrons ici au voisinage du point de congélation. Le segment ab représente $\Delta\theta$, abaissement du point de congélation que nous voulons calculer.

Soient F la chaleur de fusion de la glace, L la chaleur de vaporisation de l'eau, S la chaleur de vaporisation de la glace. Au point triple, on

a : S = F + L. Désignons par u, u', u'' les volumes spécifiques de l'eau, respectivement à l'état liquide, gazeux et solide à la température du point triple, on a [illegible] sensiblement, u [illegible], u'' [illegible] et [illegible] étant négligeables devant u', nous remplacerons les expressions [illegible] et u' [illegible] u qui figurent dans les équations de Clapeyron, par u'.

Les équations de Clapeyron relatives à la vaporisation, à la sublimation et à la fusion nous donnent les coefficients angulaires α, β, γ des trois courbes qui se coupent au point triple. On a en effet :

[illegible]

La figure 58 nous montre d'ailleurs que Δp [illegible] $\Delta\theta$ ($\beta - \alpha$). Mais : $\beta - \alpha = \frac{EF}{Tu'}$. Donc $\Delta p = \Delta\theta \frac{EF}{Tu'}$ [illegible]

La loi des gaz parfaits nous donne, si M est le poids moléculaire du dissolvant : $pu' = \frac{1}{M} RT$. La loi de la tonométrie nous donne :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Donc :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N} = \Delta\theta \cdot \frac{EFM}{RT^2} \qquad \Delta\theta = \frac{RT^2 n}{EF \cdot MN}.$$

Prenons un kilogramme de dissolvant : MN = 1 000, dissolvons une molécule d'un corps, c'est-à-dire faisons $n = 1$, il vient alors pour la valeur $\Delta\theta_1$ de l'abaissement moléculaire par kilogramme de dissolvant $\Delta\theta_1 = \frac{RT^2}{1\,000\,EF}$.

D'ailleurs :

[illegible]

Faisons l'application aux solutions aqueuses. La chaleur de fusion de la glace est F = 80 cal. T = 273 est la température absolue du point triple. On trouve $\Delta\theta_1$ = 1,86. C'est exactement le chiffre que

fournit l'expérience. La cryoscopie est, comme on le voit, une méthode assez sensible.

III. — CORPS SOLIDES

Quand on veut appliquer les principes de la thermodynamique aux corps solides, on est tout de suite arrêté par le nombre considérable des paramètres qui interviennent. Ainsi, le volume d'un réservoir de thermomètre, par exemple, est non seulement fonction de sa température actuelle mais aussi de toutes les valeurs antérieures de la température. De même, si l'on tire sur un fil, il s'allonge ; si la force de

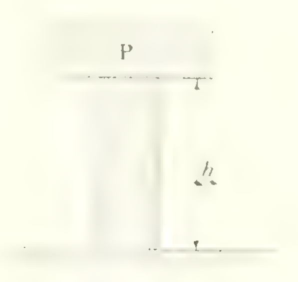


Fig. 59.

traction cesse d'agir, le fil ne revient pas à sa longueur primitive. La longueur de ce fil est fonction non seulement de la force qui agit mais aussi de toutes les tractions antérieures auxquelles le fil a été soumis ; elle est en outre fonction de tous les états thermiques antérieurs et de la température actuelle. Néanmoins, dans quelques rares cas, on pourra poser : $l = f(T, F)$, l étant la longueur du fil, T sa température et F la force qui le tend. Dans ce cas *dl est une différentielle totale exacte* ; le fil parcourant un cycle fermé, l reprend sa valeur primitive, donc $\int dl = 0$. On pourra alors facilement appliquer les principes de la thermodynamique.

Prenons par exemple un cylindre de hauteur h et posons sur lui un poids P, et supposons que l'on a $h = f(T, P)$. Si h varie de dh, le travail est P dh et la variation thermique est donnée par la formule :

$$dQ = C\,dT + m\,dP$$

[illegible] les formules ci-dessus établies, on remplacera simplement [illegible] par les hauteurs h et les pressions p par P. On aura une [illegible] à l'une des formules de Clapeyron :

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Si [illegible] est positif, [illegible] se dilate quand on l'échauffe, [illegible] c'est le cas général. Si le corps se contracte quand on l'échauffe, [illegible] compression [illegible] un refroidissement (exemple : le caoutchouc peu tendu s'allonge quand on le chauffe [illegible]) sous l'influence de la chaleur. Si l'on étire le caoutchouc peu tendu, il se refroidit ; si l'on étire le caoutchouc très tendu, il [illegible].

IV. — APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE AUX PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES

Nous étudierons dans le cours d'électricité les applications des principes de la thermodynamique à la thermoélectricité, à l'électrocapillarité, aux piles, etc. Nous signalerons seulement ici quelques considérations sur l'électrostatique. Soit un corps isolé ; quels que soient les corps qui agissent sur lui, sa charge totale reste invariable ; par conséquent la somme des charges [illegible] est nulle, ce qu'on exprime par l'égalité [illegible].

dm est une différentielle totale exacte ; si *m* dépend de deux variables indépendantes *x* et *y*, on aura

$$dm = X\,dx + Y\,dy, \text{ avec } [illegible].$$

M. Lippmann a montré que *m* joue, dans les phénomènes électrostatiques, le rôle de l'entropie (Voir Lippmann, *Cours de thermodynamique* ; Ponsot, *Journal de Physique*, 1897).

APPENDICE

NOTIONS SOMMAIRES SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

D'après une hypothèse vieille de vingt-cinq siècles et plus en faveur que jamais aujourd'hui, la matière serait formée de molécules animées d'un mouvement incessant. Peu utile pour l'explication de quelques parties des sciences physiques, l'hypothèse moléculaire se présente immédiatement à l'esprit comme le plus simple mode d'explication de toutes les autres parties. Par une dizaine de méthodes empruntées aux chapitres les plus divers de la physique, on peut dénombrer les molécules contenues dans une molécule-gramme d'une substance quelconque ; ces méthodes conduisent au même résultat numérique.

Ainsi, les masses des molécules sont les molécules-grammes multipliées par une constante universelle connue, voisine de $\frac{1}{7}$ 10[illegible].

Admettons donc que la matière est discontinue et constituée par une collection de molécules séparées. Un corps pur est formé de molécules identiques entre elles. Une molécule est elle-même, en général, un édifice compliqué d'atomes liés entre eux d'une façon que la chimie essaie d'établir, et chaque atome lui-même est un monde.

On est obligé d'admettre qu'aux petites distances l'attraction newtonienne est remplacée par une *répulsion*, en raison inverse de la cinquième ou de la dixième puissance de la distance, ou plus probablement suivant une loi transcendante : même sans venir en contact, deux molécules se choquent et rebondissent l'une sur l'autre.

Dans un corps solide, chaque molécule, soumise à l'action moyenne des autres molécules, vibre confinée dans l'intérieur d'un petit domaine ellipsoïdal. Ses mouvements y sont d'autant plus énergiques que la température est plus haute. Si la température s'élève jusqu'au point de fusion, la molécule se déplace tellement qu'elle échappe à l'action moyenne des autres molécules, elle quitte sa prison, les molécules s'entrecroisent et serpentent comme les vers de terre, dit Boltzmann. Le corps est fondu.

Dans un corps liquide, l'agitation des molécules peut être mise en évidence par le mouvement brownien. Un grain solide de très petit diamètre, de l'ordre du micron, exécute dans l'eau ou dans tout

[illegible] il y a simultanément un grand nombre de chocs poussant le grain dans une direction et un grand nombre de chocs le poussant dans la direction opposée; les effets de tous ces chocs s'entre-détruisent.

Dans le cas des gaz, la théorie cinétique, développée surtout par Max[illegible] choes par seconde. Les molécules heurtent aussi les parois du vase qui renferme le gaz ; la pression subie par la paroi résulte de ce bombardement.

[illegible] moyenne de toutes les molécules est constante, et sert de mesure ou de [illegible]

Si l'on met en communication deux vases renfermant l'un de l'hydrogène froid, l'autre de l'hydrogène chaud, les températures s'égalisent : les molécules à grande vitesse du vase chaud et les molécules à faible vitesse du vase froid se mêlent, se heurtent, les vitesses moyennes s'égalisent.

[illegible] deux ballons, l'un à un niveau inférieur, plein de gaz carbonique, [illegible] mélangent parfaitement : c'est l'expérience de Berthollet. Le centre de gravité du système *s'élève*. Les molécules des deux gaz se mêlent très vite par leurs chocs mutuels.

[illegible]

(1) [illegible]

(2) [illegible] être abandonnées.

ner, dans un vase d'un décilitre, il faudrait, d'après Boltzmann, attendre $10^{10^{10}}$ siècles.

Si nous voulons diviser une masse gazeuse à température uniforme en deux portions dont l'une doit s'échauffer pendant que l'autre doit se refroidir, nous sommes obligés, d'après le principe de Carnot, de dépenser du travail. De même, si nous voulons séparer dans un mélange gazeux homogène les gaz constituants, nous sommes obligés de dépenser du travail mécanique.

Autrement dit, nous ne savons pas, sans dépenser de travail, effectuer des triages de molécules : ni entre les molécules à grandes et à petites vitesses ; ni entre les molécules d'un gaz et celles d'un autre gaz mélangé au premier. De pareils triages sont des opérations qui ne violeraient en rien le principe de l'équivalence, mais qui sont impossibles pour nous d'après le principe de Carnot.

Maxwell a fait remarquer que ces triages pourraient être réalisés par des « démons » aux sens plus subtils que les nôtres.

Soit un vase plein d'hydrogène à température constante ; divisons-le en deux parties par une cloison percée de trous très fins, ne pouvant laisser passer qu'une molécule à la fois. Chaque trou est muni d'une soupape que l'on peut manœuvrer sans travail, et qui est dans la main d'un petit « démon » chargé de veiller sur elle. Chaque fois qu'un démon verra une molécule à grande vitesse se diriger vers lui en allant de droite à gauche, il ouvrira sa soupape et la laissera passer ; il laissera passer de même toute molécule à petite vitesse allant de gauche à droite. Mais il fermera le passage à toute autre molécule. Ainsi, sans aucun travail, les démons feront passer à gauche les molécules rapides, et à droite les molécules lentes ; la température s'élèvera à gauche, s'abaissera à droite ; le principe de Carnot est tourné par ces démons. La séparation sans travail mécanique des gaz de l'air, par exemple, leur serait tout aussi aisée.

Libre parcours moyen. — Toute molécule se meut en ligne droite jusqu'à ce qu'elle heurte la paroi ou une autre molécule ; la distance moyenne qu'une molécule peut parcourir sans recevoir un choc s'appelle le libre parcours moyen ; cette distance est inversement proportionnelle à la pression ; elle est mesurable (1). Dans l'azote à 0° et 76 centimètres elle est égale à 0 μ 1. Elle devient de l'ordre du millimètre ou du centimètre quand la pression s'abaisse au 1/10 ou au 1/100 de millimètre de mercure.

(1) On la déduit du *coefficient de viscosité* (Question hors de notre programme).

Quand le gaz est suffisamment raréfié pour que le libre parcours moyen soit du même ordre de grandeur que les dimensions du vase, beaucoup des propriétés du gaz se modifient ; par exemple, il n'y a plus de viscosité. Les chocs mutuels des molécules, devenus très rares, importent beaucoup moins que les chocs sur les parois. Crookes disait alors que la matière, à l'intérieur du tube, est à l'état *radiant*.

Il est possible que le principe de Carnot ne s'applique pas à la matière à l'état radiant. L'énergie cinétique de molécules espacées est « de l'énergie de qualité supérieure » ; au contraire, l'énergie cinétique totale de molécules nombreuses, se heurtant les unes les autres dans un défaut absolu de coordination est de l'énergie en partie inutilisable pour nous, de l'énergie *dégradée*.

Expériences. — Parmi les expériences [illegible] à l'appui de la théorie cinétique, citons seulement les suivantes.

Expérience de Dunoyer. — Un tube vertical vidé d'air, à température uniforme, est divisé en trois compartiments par deux cloisons. Chaque cloison est percée en son centre d'un trou circulaire. Dans le compartiment inférieur se trouve un fragment d'un métal alcalin [illegible]. On élève la température jusqu'à ce que le métal commence à émettre des vapeurs. Les molécules qui peuvent arriver dans le compartiment supérieur sont celles qui s'élancent dans l'espace commun aux deux cônes dont les génératrices s'appuient sur les circonférences des deux trous.

On observe dans le compartiment supérieur un rayonnement matériel rectiligne : les molécules qui viennent frapper le fond du tube s'y incrustent ; un objet placé sur le trajet du rayonnement porte ombre sur le fond.

Expérience de [illegible]. — Un moulinet en cuivre est suspendu par un fil de torsion dans une atmosphère de chlore. Les ailes du moulinet ont une face nue, et l'autre couverte d'un vernis. Les molécules de chlore rebondissent sur le vernis, mais s'incrustent dans le cuivre. Le bombardement moléculaire fait tourner le moulinet, les faces nues allant en avant. De la mesure de la torsion subie, on peut déduire l'ordre de grandeur de la vitesse des molécules. Les variantes de ce dispositif sont nombreuses : un moulinet dont les faces portent d'un seul côté une substance [illegible] allant en avant, etc.

Radiomètre. — Le radiomètre de Crookes (voir seconde partie, chapitre I) montre que des forces [illegible] dans un gaz raréfié entre parois solides à températures différentes. La vitesse moyenne des molécules est augmentée par le choc sur une paroi plus chaude que le gaz.

Si l'on établit, dit Dunoyer, dans un gaz ultra-raréfié, une différence de température entre deux petits plans parallèles dont la distance est faible par rapport au chemin moyen des molécules du gaz, il [illegible]

plans, attraction ou répulsion : attraction si l'on refroidit l'un des plans à une température plus basse que l'autre *et que l'ensemble du gaz*, répulsion si on l'échauffe. Il y a un maximum d'action pour une pression donnée ; l'action tend vers zéro avec la pression, et s'annule aussi quand la pression devient assez grande pour que le chemin moyen soit très petit par rapport à la distance des deux plans.

Dunoyer et Knudsen ont construit sur ce principe des manomètres absolus.

Théorème du viriel. — Considérons un très grand nombre de molécules enfermées dans un vase. Soient m la masse de l'une d'elles, v sa vitesse, x, y, z ses coordonnées, X, Y, Z les projections de la force qui agit à l'instant t sur la molécule.

L'équation :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X$$

peut s'écrire :

$$m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 - \frac{d}{dt}\left(\frac{m\,dx^2}{2\,dt}\right) = -xX$$

Faisons la somme des équations analogues obtenues pour toutes les molécules ; nous obtenons

$$(1) \qquad \sum m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -\sum xX$$

En effet, $\sum \frac{m\,dx^2}{2\,dt}$ a une *valeur moyenne* constante parce que le nombre des molécules est très grand ; la dérivée de cette constante est nulle.

En ajoutant membre à membre l'équation (1) et les deux équations analogues en y et z, nous obtenons

$$\sum \frac{mv^2}{2} = -\frac{1}{2}\sum (xX + yY + zZ)$$

$\sum xX$ s'appelle le *viriel* suivant Ox ; $\sum (xX + yY + zZ)$ est le *viriel total*.

La somme de l'énergie cinétique de la masse totale et du demi-viriel total est nulle.

Première approximation. — Supposons nulles les dimensions des molécules. Supposons nulle l'action mutuelle de deux molécules, sauf au moment des chocs. Deux molécules m_1 et m_2 ont pour viriel :

$$(x_1X_1 + y_1Y_1 + z_1Z_1) + (x_2X_2 + y_2Y_2 + z_2Z_2)$$

Sauf au moment des chocs, [illegible]

Au moment des chocs, [illegible]

et, en vertu du principe de [illegible]

$$[illegible]$$

Le viriel dû aux relations des molécules entre elles est nul.

Calculons le viriel dû aux chocs contre les parois.

Soit p la pression [illegible] force pdS. Soient [illegible] les coordonnées [illegible] α, β, γ les cosinus directeurs de la normale (extérieure) à la surface. La force exercée sur l'élément a pour composantes :

$$[illegible]$$

et le viriel total a pour expression :

$$[illegible]$$

l'intégrale étant [illegible] la surface.

Or, le volume V du vase a pour expressions :

$$[illegible]$$

Le viriel est donc égal [illegible]

l'équation dite de Clausius :

$$[illegible]$$

L'énergie cinétique [illegible]

donc le produit pV est constant (loi de Mariotte).

Soit T la température absolue. L'énergie cinétique lui est proportionnelle ; nous arrivons ainsi [illegible]

Posons (pour une molécule-gramme) :

$$[illegible]$$

$$[illegible]$$

[illegible] étant la racine du carré moyen des vitesses [illegible] assez impropre de *vitesse moyenne* des molécules [illegible]

$$[illegible]$$

nous obtenons :

$$\frac{1}{2}MU^2 = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}RT$$

d'où

$$U = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

U est facilement calculable. Ainsi, pour l'hydrogène à 27° centigrades (M = 2 ; T = 300) U = 1,9.10 = 1 km,9 par seconde.

Les vitesses U à la température ordinaire sont donc très grandes. Elles sont proportionnelles à $M^{-\frac{1}{2}}$, c'est-à-dire en raison inverse de la racine carrée de la densité du gaz.

Ce résultat est en relation avec la loi de Graham sur l'effusion : les vitesses avec lesquelles les divers gaz s'échappent des petits orifices sont en raison inverse des racines carrées des densités des gaz.

Si l'on perce un vase plein d'hydrogène d'un trou de quelques microns de diamètre pratiqué en mince paroi (même à la partie inférieure du vase), l'hydrogène sort très vite et un vide partiel s'établit pendant quelque temps dans le vase (Expérience de Bunsen).

Nivellement barométrique. — Les molécules de l'atmosphère tendent à descendre sous l'action de la pesanteur ; mais les molécules qui descendent reçoivent des chocs de la part de celles des couches inférieures. Un arrangement s'établit, la pression étant maxima près du sol et décroissant suivant la loi exponentielle à mesure qu'on s'élève (V. Boltzmann).

Loi d'Avogadro. — Soient deux masses gazeuses ayant des volumes égaux sous la même pression et à la même température. La première comprend N molécules de masse m et de vitesse moyenne U ; la seconde, N' molécules de masse m' et de vitesse moyenne U'.

On a

$$N\frac{mU^2}{2} = \frac{3}{2}pV$$

$$N'\frac{m'U'^2}{2} = \frac{3}{2}pV$$

D'autre part $\frac{mU^2}{2} = \frac{m'U'^2}{2}$: l'énergie cinétique moyenne est la même pour les molécules de l'un ou de l'autre gaz, car la température est la même pour ces deux gaz. Si l'on vient à mélanger des masses quelconques de ces deux substances, aucun changement de température ni de

pression ne se produit, si les molécules de l'un des gaz avaient une énergie cinétique supérieure à celle des molécules de l'autre, les chocs incessants du premier gaz répétés au second en élèveraient la température.

Donc N = N'.

En particulier, le nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme est une constante universelle, nommée *constante d'Avogadro*.

Sa valeur est voisine de [illegible]. Elle a été déterminée par de nombreuses méthodes très différentes, dont les plus précises sont dues à J. Perrin. Citons textuellement Perrin (1911).

D'après une hypothèse séculaire, la matière est faite de molécules en mouvement incessant. Les poids de ces molécules ont les rapports fixés par les chimistes, et [illegible] montre, par exemple, que pour expliquer la viscosité de l'oxygène, il faut que 1 trillion de trillions de molécules d'oxygène pèsent [illegible]. Mais l'hypothèse moléculaire ne s'imposera [illegible] à la même valeur. M. Jean Perrin a [illegible] le *mouvement brownien*, c'est-à-dire l'agitation irrégulière [illegible], dans un liquide quelconque, tout granule microscopique, ce qui s'explique par les chocs incessants des molécules du liquide contre le granule.

« Il a supposé que ce granule se comporte comme une *molécule énorme*, en sorte qu'une émulsion de grains égaux doit, comme une solution, obéir aux lois des gaz. Or ces lois font savoir comment se raréfie une atmosphère gazeuse à mesure qu'on s'élève : dans l'oxygène à 0°, la densité diminue de moitié pour chaque élévation de 5 km ; dans l'hydrogène (molécules 16 fois plus légères), l'élévation qui donne la même raréfaction serait 16 fois plus forte, et de façon générale cette élévation doit être en raison inverse du poids de la molécule. Si donc l'hypothèse est exacte, *une émulsion sera une atmosphère en miniature, où la hauteur des Alpes sera représentée par quelques millièmes de millimètre*. Plus exactement, ce sera une atmosphère à molécules colossales, où la raréfaction sera donc colossalement rapide. C'est bien ce qui a été constaté par diverses émulsions de grains égaux (obtenus par centrifugation fractionnée). Pour l'une d'elles, par exemple, la raréfaction double à chaque élévation de 5 millièmes de millimètre ; le grain pèse donc un milliard de fois plus que la molécule d'oxygène, et comme il peut être exactement pesé (par numération des grains qui forment un poids connu d'émulsion), *le poids de cette molécule est atteint* (précision du centième). Pour toutes les émulsions (gomme-gutte ou mastic, gros ou petits grains, dans l'eau ou la glycérine) on retrouve la valeur déjà obtenue par la théorie cinétique, qui reçoit du même coup une éclatante confirmation.

« M. Jean Perrin retrouve encore la même valeur, par application de belles théories dues à Einstein, en mesurant, pour un temps donné, soit le déplacement moyen, soit la rotation moyenne des grains. Si l'on ajoute que, tout récemment aussi, d'autres phénomènes très différents (diffusion des corps dissous, coloration bleue du ciel, électrisation de gouttelettes, rayonnement des corps noirs, et radioactivité) ont aussi donné la même valeur, la *réalité des molécules* paraîtra solidement établie. »

Calcul. — Imaginons une émulsion uniforme en équilibre dans un cylindre vertical de 1 centimètre carré de base. Considérons la tranche horizontale comprise entre les niveaux h et $h + dh$. Plaçons à ces deux niveaux deux pistons perméables à l'eau, imperméables aux grains. Rien n'est changé. Chaque piston, heurté par les grains, est soumis à une pression osmotique :

$P = \frac{2}{3} nW$ au niveau h (où il y a n grains par centimètre cube),

$P + dP = \frac{2}{3}(n + dn)W$ au niveau $h + dh$,

W étant l'énergie granulaire moyenne.

Il y a équilibre entre la différence dP des pressions osmotiques et la pesanteur

$$-\frac{2}{3} W dn = n\, dh\, p$$

p étant le poids d'un grain, diminué de la poussée hydrostatique.

Si le grain est sphérique, de rayon a, de densité Δ, on a, en appelant δ la densité du liquide

$$p = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) g.$$

Donc, en intégrant

$$W \operatorname{Log} \frac{n_0}{n} = 2\pi a^3 (\Delta - \delta) g h \qquad (1)$$

n_0 nombre des grains au niveau zéro, par centimètre cube.

Telle est la relation entre n et h.

Les densités, le rayon a, les nombres n_0 et n, le niveau h sont mesurables. n varie bien en fonction de h suivant la loi de Perrin.

Les quantités ... étant toutes calculées, W ..., la constante N d'Avogadro est égale à

$$\frac{3\,RT}{2\,W}.$$

[illegible]

Loi de compressibilité des gaz. — Ne négligeons plus les forces provenant des actions mutuelles des molécules ; ces forces doublent quand la densité double, ou quand le volume est réduit de moitié. Le viriel n'a donc pas pour expression $-3pV$, mais :

$$[illegible]$$

A étant une constante. Le théorème du viriel donne alors :

$$[illegible]$$

Posons d'ailleurs $\Sigma \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} RT$;

nous obtenons :

$$[illegible]$$

L'équation de Van der Waals est, en apparence, plus complète :

$$[illegible]$$

Indiquons seulement que le covolume s'introduit dans le calcul en tenant compte du diamètre des molécules.

Loi de Maxwell. — Considérons un gaz renfermant, intimement mélangées par les chocs, diverses espèces de molécules. D'un postulatum et d'un calcul de Maxwell résultent les lois suivantes, dites de l'équipartition de l'énergie cinétique :

1° La force-vive moyenne d'une molécule est la même dans le sens des x, des y et des z.

2° Deux molécules ont, suivant une même direction, la même force-vive moyenne. La plus légère des deux est donc animée d'une vitesse moyenne plus grande que celle de l'autre.

3° Supposons que les molécules d'un gaz soient formées de diverses parties reliées entre elles. Il y a n degrés de liberté intérieure :

$n = 0$ si la molécule est monoatomique ;

$n = 2$ si la molécule est formée de deux atomes fixés invariablement l'un à l'autre ; il faut deux paramètres pour fixer la direction de l'axe de la molécule ;

$n = 3$ si la molécule est formée de deux atomes sphériques pouvant s'écarter l'un de l'autre ; en plus des deux paramètres fixant la direc-

tion de l'axe, il faut un paramètre pour fixer la distance des deux sphères, etc.

La force-vive de la molécule est la somme de $(n+3)$ termes.

Il y a d'abord trois termes

$$\frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}m\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}m\left(\frac{dz}{dt}\right)^2$$

dont la somme W est la force-vive de la masse totale (m) supposée concentrée au centre de gravité (x, y, z); puis n termes correspondant aux n libertés intérieures.

Ainsi, quand $n = 2$, ces termes expriment la force-vive de rotation de la molécule.

Par suite des chocs, *les valeurs moyennes des $(n+3)$ termes* que comprend la force-vive sont *égales*; la force-vive totale est donc :

$$(n+3)\frac{W}{3} \qquad \text{(Maxwell).}$$

Expression de $\frac{C}{c}$. — Soit une molécule-gramme du gaz. A volume constant, élevons la température de dT, l'énergie cinétique $W = \frac{1}{2}MU^2$ du centre de gravité s'accroît de dW, et d'ailleurs, comme

$$\frac{1}{2}MU^2 = \frac{3}{2}RT,$$

on a

$$dW = \frac{3}{2}R\,dT \qquad (1)$$

L'énergie interne s'accroît de $Ec\,dT$, puisque le volume reste constant. Cet accroissement est égal à l'accroissement de la force-vive totale, c'est-à-dire à $\frac{n+3}{3}dW$

$$Ec\,dT = \left(1 + \frac{n}{3}\right)dW \qquad (2)$$

Les équations (1) et (2) donnent

$$c = \frac{3}{2}\frac{R}{E}\left(1 + \frac{n}{3}\right) = \frac{R}{E}\left(\frac{3}{2} + \frac{n}{2}\right)$$

[illegible]

Les cas les plus intéressants sont les suivants :

1° Gaz parfaits monoatomiques : hélium, argon, vapeur de mercure, ...

[illegible]

2° Gaz parfaits diatomiques : hydrogène, oxygène, azote, pour lesquels

[illegible]

Se reporter au chapitre III.

DEUXIÈME PARTIE

L'ÉNERGIE RAYONNANTE

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES RADIATIONS

I. — GÉNÉRALITÉS. DÉFINITION ET MESURE DE L'INTENSITÉ D'UN FAISCEAU DE RADIATIONS

On sait que le spectre de la lumière blanche reçu sur un écran montre une succession de couleurs qui sont celles des différentes radiations simples émises par la source. Le spectre visible est continué de part et d'autre de ses deux extrémités par deux spectres qui n'impressionnent pas la rétine et qui sont, au delà du rouge, le spectre infra-rouge, en deçà du violet le spectre ultra-violet.

Toutes ces radiations tombant sur un corps noirci sont absorbées : le corps noirci s'échauffe ; l'énergie transportée par la radiation est transformée en chaleur.

Nous avons à peine besoin de rappeler qu'aucun corps ne « rayonne de froid » et qu'il n'y a pas de « lumière froide ». Les radiations infra-rouges s'appelaient autrefois *chaleur rayonnante*.

Le spectre infra-rouge est beaucoup plus étendu que le spectre visible. On peut en photographier les premières régions grâce à l'introduction de substances absorbantes dans les plaques sensibles.

Les radiations du spectre visible exercent des actions calorifiques, photométriques et photographiques.

Les radiations du spectre ultra-violet ont souvent des effets chimi-

tiques assez difficiles à mesurer ; elles excitent fortement la phosphorescence et impressionnent les plaques photographiques ; elles ionisent l'air et déchargent certains métaux (zinc, potassium) électrisés négativement. Les rayons ultra-violets pulvérisent certains corps comme les métaux, le quartz et aussi les surfaces des liquides.

On a obtenu, dans l'extrême ultra-violet, des radiations dont la longueur d'onde est de $0\mu,1$; la limite inférieure des longueurs d'ondes du spectre solaire est de $0\mu,3$. La plus petite longueur d'onde des radiations visibles est $0\mu,4$ et la plus grande $0\mu,78$ dans l'extrême rouge. Au delà de $0\mu,78$ s'étend l'infra-rouge qu'on peut déceler par la photographie jusqu'aux radiations de longueur d'onde $1\mu 5$. Le spectre solaire donne un spectre infra-rouge qui peut aller jusqu'à 5μ. Les radiations émises par le corps humain ont des longueurs d'onde comprises entre 2 et 8μ.

Rubens a isolé des radiations de 314μ de longueur d'onde. Les radiations infra-rouges ont déjà certaines propriétés des ondes électromagnétiques.

On ne connaît pas actuellement de radiations entre les longueurs d'onde 314μ et 2.000μ ou 2 mm.

On connaît toute la gamme des ondes hertziennes entre les longueurs d'onde 2 mm. et plusieurs kilomètres.

Toutes ces radiations se propagent dans le vide avec la même vitesse (300.000 km. par seconde). Elles se propagent, se réfléchissent, se réfractent, se polarisent suivant les mêmes lois.

L'*intensité* d'un faisceau monochromatique ou complexe de radiations est mesurée par l'échauffement d'un corps qui absorbe complètement le faisceau ; si le corps reçoit ainsi q calories par seconde, l'intensité du faisceau est $Eq \dfrac{\text{ergs}}{\text{seconde}}$.

Soit un faisceau complexe donnant un spectre continu. Entre les longueurs d'onde λ et $\lambda + d\lambda$, la quantité d'énergie mesurée par un mince thermomètre noirci est dw. Le quotient $\dfrac{dw}{d\lambda} = f(\lambda)$ est l'intensité du faisceau pour la radiation λ.

L'intensité totale du faisceau est $\displaystyle\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda)\, d\lambda$, λ_1 et λ_2 étant les longueurs d'onde limites du spectre.

L'intensité ainsi définie s'appelle encore *intensité calorifique*, *énergie rayonnante* ou *rayonnée*, ou simplement *émission*.

On donne encore à d'autres grandeurs le nom d'*intensité*.

Faisceau monochromatique. — On peut définir l'intensité d'un faisceau *monochromatique*, ou d'une radiation *simple*, de plusieurs façons suivant que l'on s'intéresse à telle ou telle propriété de la radiation considérée.

Si nous considérons les *propriétés calorifiques* des radiations, nous mesurons l'intensité avec un thermomètre noirci, qui s'échauffe. Si nous mesurons l'action sur la rétine nous pouvons définir l'*intensité photométrique*.

Enfin l'étude des *actions chimiques et photographiques* du faisceau nous conduit à la définition d'une troisième intensité.

Loi. — *Pour une* **radiation simple**, *les trois intensités varient proportionnellement entre elles.* — Si l'intensité appréciée par l'œil vient à doubler, l'intensité calorifique et l'intensité photographique doublent.

Il est très important de remarquer que cette loi n'est exacte que pour un faisceau monochromatique ; on commettrait une erreur grossière en l'appliquant à un faisceau hétérogène.

Considérons par exemple un foyer incandescent ; il rayonne de la lumière (rayons visibles) et de la chaleur (rayons visibles et infra-rouges) ; plaçons devant le foyer une cuve de verre pleine d'eau : les radiations infra-rouges sont arrêtées, tandis que les radiations visibles ne subissent qu'une absorption insignifiante ; les intensités calorifique et lumineuse du faisceau total émis par le foyer n'ont donc pas été réduites dans le même rapport : la première est réduite presque à zéro, la seconde n'a pas changé.

On peut répéter cette expérience en employant le radiomètre de Crookes. Un radiomètre est une ampoule de verre où l'on a fait un vide pas trop avancé (1/20 de millimètre de mercure) : le libre parcours moyen des molécules d'air devient alors comparable aux dimensions de l'ampoule. Un moulinet monté sur un pivot très délicat peut tourner dans l'ampoule. Il porte des palettes dont une face est noircie et l'autre brillante. Frappé par un faisceau de radiations (infra-rouges surtout) le moulinet tourne : les faces noires semblent repoussées par le bombardement des molécules. Il faut que les parois soient voisines du moulinet.

Expérience. — Un radiomètre exposé au rayonnement d'une bougie tourne rapidement : si l'on interpose une cuve de verre pleine d'eau, il s'arrête. L'intensité photométrique du rayonnement, appréciée par l'œil, est restée sensiblement la même ; l'intensité calorifique du rayonnement, appréciée par le radiomètre est réduite à une fraction très minime de sa valeur.

Pour mesurer l'intensité d'un faisceau monochromatique, nous

avons donc le choix entre les trois catégories de phénomènes : calorifiques, photométriques, photographiques ; mais il vaut mieux s'adresser aux effets calorifiques, qui sont communs à toutes les radiations.

On a construit des thermomètres d'une sensibilité extrême pour évaluer de cette manière l'intensité des faisceaux de radiations. Pour des mesures grossières, l'ancien appareil de Leslie peut suffire. Cet appareil est constitué par deux boules creuses reliées par un tube en U ; l'une d'elles est noircie et reçoit le faisceau à étudier (figure 59). L'appareil est plein d'air.

On mesure les déplacements d'un index de liquide (xylol) *ab*. Cet instrument permet d'évaluer une différence de température de 0°,001 entre les deux boules.

Piles thermo électriques. — Les couples thermo-électriques utilisés dans l'étude des radiations sont souvent constitués par des fils fins de fer et de constantan soudés. La soudure de chaque couple

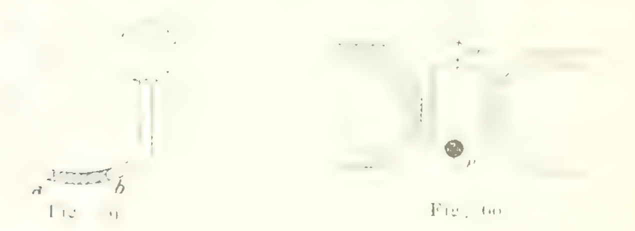


Fig. 59 Fig. 60

est légèrement aplatie en forme de petite plaque que l'on enduit de noir de fumée et de noir de platine. Ordinairement, on groupe une vingtaine de ces éléments en une file rectiligne et l'on expose aux radiations les soudures noircies. L'appareil est relié à un galvanomètre sensible à 10^{-11} ampère.

Avec cet instrument, on arrive à déceler une différence de température d'un millionième de degré entre les deux soudures. Une bougie placée à une distance de 10 mètres donne une déviation de 25 millimètres sur la règle du galvanomètre.

Radiomicromètre de Boys. — L'appareil de Sir Vernon Boys est un perfectionnement de l'instrument que nous venons de décrire. C'est un cadre d'environ 1 millimètre de largeur sur 1cm,5 de longueur (figure 60) dont l'une des moitiés est en cuivre, et l'autre en un alliage faiblement magnétique. La soudure inférieure porte une petite plaque noircie *p*. Ce système est suspendu par un fil de quartz entre [illegible] aimant. Un miroir *m* permet d'évaluer par la méthode de Poggendorff les déviations du cadre.

Cet instrument présente l'avantage d'avoir un zéro parfaitement fixe. On envoie le faisceau à étudier sur la soudure inférieure ; un courant thermo-électrique se produit et le cadre est dévié.

Une différence de température d'un millionième de degré entre les soudures produit une déviation mesurable. Le rayonnement d'une bougie située à 100 mètres de l'instrument fait déplacer le spot de 1 millimètre.

Une bougie placée au foyer d'un miroir, à la distance de 2 800 mètres donne une déviation mesurable. Par conséquent, la millième partie du rayonnement de la Lune agit nettement sur le radiomicromètre.

Bolomètre. — On sait que la résistance électrique des métaux purs augmente rapidement quand la température s'élève : on utilise cette propriété pour la mesure des températures et aussi pour la construction des bolomètres. Les bolomètres les plus employés sont constitués



par une lame de platine, d'environ [illegible] d'épaisseur, très soigneusement noircie. Cette lame constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone sensible à [illegible] ampère ; elle est parcourue par un courant aussi intense que possible (50 milliampères), dans le but d'augmenter la sensibilité. Quand le bolomètre reçoit le faisceau de radiations, il s'échauffe, sa résistance augmente et le galvanomètre du pont est dévié [illegible] décelé.

Langley a fait du bolomètre un instrument de haute sensibilité. Avec lui, [illegible] toutes les régions du spectre. La courbe obtenue par ce procédé montre si parfaitement les variations d'intensité que l'on voit un triplet du nickel entre les raies D_1 et D_2 du sodium.

Le montage peut être fait de plusieurs manières. D'habitude, on se sert de deux bolomètres identiques, enfermés dans une même enceinte

isolante ; on peut envoyer le rayonnement alternativement sur l'un et sur l'autre. Ils constituent les branches AB et BD du pont (figure 69) ; les branches AC, CD, très résistantes, sont réglées de façon que le galvanomètre G soit au zéro. Quand la radiation échauffe le bolomètre AB et en élève la résistance, la différence de potentiel entre A et B s'accroît d'une quantité proportionnelle à l'intensité w de la radiation ; les points B et C n'étant plus au même potentiel, le spot du galvanomètre est dévié d'une quantité proportionnelle à l'intensité w à mesurer, pourvu que celle-ci soit suffisamment petite.

Pour faire des mesures *absolues*, on remplace le second bolomètre BD par un milliampèremètre. Le galvanomètre G étant au zéro, le courant qui parcourt ABD est i, le bolomètre rayonne par seconde l'énergie ri^2. On le soumet au rayonnement ; on augmente la résistance AB de façon à ramener le galvanomètre au zéro. La résistance AB est redevenue r, le courant qui la parcourt est i' ; l'énergie fournie par la radiation est w ; la somme $ri'^2 + w$ est égale à l'énergie rayonnée par le bolomètre, c'est-à-dire à ri^2, puisque la température du bolomètre est la même que dans le premier cas. On a donc w en ergs par seconde.

Les appareils dont nous venons de parler (piles thermo-électriques, radiomicromètre, bolomètre), deviennent deux ou trois fois plus sensibles quand on les place dans une enceinte vide d'air, fermée par une fenêtre en argent corné (AgCl fondu) ou en quartz. Bien entendu, ils doivent être protégés, par des enceintes isolantes et des rangées de diaphragmes, contre toute radiation étrangère.

Radiomètre. — Le radiomètre de Crookes peut être transformé en appareil de mesure très sensible. Dans un vase métallique, dans lequel on a fait le vide jusqu'à une pression de $0^{mm}05$ de mercure, sont suspendus à un fil de torsion en quartz deux palettes ; l'une est noircie, l'autre est brillante ; les parois du vase sont très rapprochées de ces ailettes (cette disposition a pour but d'accroître la sensibilité de l'appareil). En face de la plaque noircie se trouve une petite fenêtre fermée par une lame de fluorine ou mieux d'argent corné. Un miroir m permet d'observer, par la méthode de Poggendorff, la rotation de l'équipage mobile.

Pression de radiation. — En faisant le vide absolu dans l'ampoule du radiomètre, on constate que, frappé par un faisceau de radiations, l'équipage tourne encore. La cause du mouvement est dans ce [illegible] la *pression de radiation*, que nous étudierons dans un prochain chapitre.

II. — RADIATIONS INFRA-ROUGES ET ULTRA-VIOLETTES

Le spectre infra-rouge de [illegible] 10 [illegible] à [illegible] 314 [illegible]

Sources. — [illegible] par Rubens pour la production des radiations infra-rouges [illegible] de longueur d'onde. La lampe à mercure [illegible] quartz [illegible] Rubens d'obtenir des radiations de 314 [illegible] de longueur d'onde.

Note sur la lampe à mercure [illegible]. — Dans une ampoule en quartz fondu [illegible] entre deux électrodes de mercure. Les radiations [illegible] un immense spectre

Fig. [illegible] 3

infra-rouge, deux fortes raies jaunes [illegible], une forte raie verte (0 μ 546), une raie violette et un spectre ultra-violet très intense.

Certaines de ces lampes, pour une consommation de 600 watts, rayonnent 400 watts dont 50 sous forme de radiations jaunes et vertes et 40 sous forme de radiations ultra-violettes. Le rendement lumineux et surtout le rendement en ultra-violet sont donc très bons (Applications nombreuses à la stérilisation, etc.).

Obtention de faisceaux monochromatiques infra-rouges.

— *Première méthode. Méthode des [illegible] successives* (Rubens). *Rayons restants.* — Faisons [illegible] complexe de radiations sur un miroir de fluorine, de sylvine, ou de certaines autres substances.

Le pouvoir réflecteur de la fluorine, par exemple, est fort petit (0,03) pour toutes les radiations *excepté* pour deux ou trois radiations privilégiées, pour lesquelles il s'élève [illegible]. Les longueurs d'onde de ces radiations privilégiées [illegible].

Le faisceau réfléchi est reçu sur un second miroir de fluorine ; l'intensité des radiations réfléchies est seulement les $\frac{9}{[illegible]}$ de l'intensité

dans le faisceau initial excepté pour les radiations privilégiées, pour lesquelles l'intensité est les $\frac{9}{16}$ de l'intensité initiale.

Produisons ainsi quatre réflexions successives ; l'intensité des radiations réfléchies devient trop faible pour pouvoir être mesurée ; l'intensité des radiations privilégiées est la fraction $\left(\frac{3}{4}\right)^4 = \frac{1}{3}$ environ de l'intensité initiale. On obtient ainsi un faisceau de trois radiations monochromatiques ; on interpose une lame d'argent corné (chlorure d'argent fondu), substance qui est transparente pour les rayons A et opaque pour les rayons de plus grande longueur d'onde. On obtient ainsi un faisceau monochromatique de 24 μ de longueur d'onde : ce sont les *rayons restants* A de la fluorine (Rubens).

On obtient de la même façon avec le sel gemme, la sylvine, etc., des rayons monochromatiques de longueurs d'onde très différentes :

Substances	λ des rayons restants
Sel gemme (rayons B)	51 μ,2
Sylvine (rayons C)	43 μ
Bromure de potassium.	82 μ
Iodure de potassium	96 μ

Pour étudier des faisceaux de longueurs d'onde plus grandes que 90 ou 100 μ, on est obligé d'opérer dans le vide, car l'air devient très absorbant.

Deuxième méthode. Réfraction par une lentille de quartz ; dispersion des foyers (Rubens et Wood).

Le quartz est très transparent dans le spectre visible et les premières parties de l'infra-rouge ; son indice (ordinaire) est voisin de 1,5, valeur très différente de la racine carrée (2,14) du pouvoir inducteur spécifique.

Le quartz présente dans l'infra-rouge moyen des bandes d'absorption (8 μ,50 ; 9 μ,02 ; 20 μ,75) ; au delà, son indice est très grand, et tend vers 2,14 quand la longueur d'onde augmente. De λ = 60 μ à λ = 80 μ, le quartz est opaque ; il redevient très transparent pour des longueurs d'onde plus grandes ; son indice varie peu et est égal à $n = 2,14$ environ. Ces grandes différences d'indices permettent de séparer des autres les radiations de grande longueur d'onde.

[illegible] lentilles égales L, L' en quartz (fig. 64), de 15 cm de dis[illegible] pour $n = 2,14$, la distance focale de ces lentilles pour les [illegible] environ est d'une trentaine de centimètres. [illegible] par un même axe avec les appareils suivants :

[illegible] A, [illegible] D [illegible] métalliques ; 3° La [illegible] L_1 [illegible] D' [illegible] d'une ouverture égale à celle de D ; 5° la lentille L_2 ; 6° le [illegible] R.

Les distances DL_1, L_1D', $D'L_2$, L_2R sont toutes égales à 26 cm. Des rondelles de papier [illegible] les parties centrales des lentilles L_1, L_2.

Le radiomètre R est placé dans [illegible] est noircie avec [illegible] par [illegible], il est soigneusement protégé contre les [illegible], les radiations à étudier entrent dans la cage du radiomètre par une fenêtre en quartz. — Une [illegible] de 700 mm.

Les radiations de grande longueur d'onde, pour lesquelles la distance focale des lentilles est 13 cm. suivent la marche indiquée par la figure ; elles passent par le trou du diaphragme D' qui est l'image du trou du diaphragme D puis [illegible] radiomètre.



Fig. [illegible]

Les radiations de longueur d'onde inférieure à [illegible] constituent un faisceau très intense, mais pour lequel la distance focale des lentilles est très grande ; ces faisceaux [illegible] de la lentille L_1 (traits pointillés de la figure) et sont [illegible] par le diaphragme D' si la rondelle [illegible] est assez large. On [illegible] cependant que, par diffusion, le trou D' ne reçoive une petite partie de ces faisceaux ; mais la lentille L_2 qui les reçoit [illegible] et les diaphragmes du microradiomètre les arrêtent.

Pour absorber complètement les radiations de longeur d'onde inférieure à [illegible] μ, une lame de quartz de 4 mm. d'épaisseur est placée sur le trou D.

Le faisceau qui, dans ces conditions, arrive au radiomètre a une longueur d'onde moyenne de [illegible].

Autres expériences de Rubens. — La lampe à mercure à ampoule de quartz est une source de radiations infra-rouges plus puis-

sante que le bec Auer. Si l'on fait passer dans cette lampe un courant très intense, la température de la vapeur croît beaucoup ; la pression de la vapeur de mercure devient forte. Dans l'extrême infra-rouge, le rayonnement est probablement de même nature que celui d'un corps porté à une haute température. L'expérience est faite dans le vide, car l'air devient absorbant pour les radiations de grandes longueurs d'onde.

Un filtre de carton noir épais de 0mm,38 interposé sur le parcours des radiations émises par la lampe ne laisse passer que celles dont la longueur d'onde est très grande.

L'observation des interférences des radiations obtenues a permis de déterminer leur longueur d'onde, qui a une valeur moyenne de 314 μ.

Transparence des diverses substances pour les radiations infra-rouges. — Nous avons vu que le quartz, après avoir présenté plusieurs fortes bandes d'absorption dans l'infra-rouge, devient très transparent pour les radiations de grandes longueurs d'onde. Le sel gemme et la fluorine, opaques dès que la longueur d'onde dépasse 7 ou 10 μ, redeviennent transparents pour des longueurs d'onde beaucoup plus grandes.

L'eau pure, tout à fait opaque dans la première partie de l'infra-rouge, commence à devenir transparente pour de grandes longueurs d'onde. Le verre, le mica, l'ébonite, le carton noir présentent des particularités analogues. — Pour tous ces corps, le carré de l'indice de réfraction dans l'extrême infra-rouge est égal au pouvoir inducteur spécifique.

En général, les très bons diélectriques — comme la paraffine — sont parfaitement transparents dans l'infra-rouge extrême ; leur transparence croît avec la longueur d'onde. Ainsi, la transparence du diamant devient parfaite au delà de 100 μ.

Spectre ultra-violet. — Cette partie du spectre est connue de 0 μ 090 à 0 μ 400. Les principales sources sont la lampe à mercure et les étincelles électriques.

Expériences de Lenard. — De puissantes étincelles éclatent entre deux baguettes d'aluminium ; l'énergie dépensée dans une décharge est considérable, la décharge se fait en un temps très court. L'air est porté sur leur parcours à une température tellement élevée que le maximum d'émission est dans l'ultra-violet.

L'[illegible] central [illegible] met la lumière ultra-violette est enveloppé de [illegible] concentriques ; la première, brillante ; la [illegible]. On [illegible] l'ultra-violet en plusieurs régions distinctes au [illegible] quartz [illegible] dispersion locale.

Le quartz, très transparent pour une longueur d'onde de 0μ,2000, devient très opaque [illegible]. [illegible], les longueurs d'onde sont difficilement [illegible].

III — SENSIBILITÉ DE L'ŒIL POUR LES RADIATIONS VISIBLES

Équivalent mécanique de la lumière visible. — Le rayonnement d'une bougie ou d'une lampe ordinaire se compose d'un spectre infra-rouge considérable et d'un spectre visible relativement peu intense. On peut disperser par un prisme ce rayonnement complexe et mesurer, au moyen d'un bolomètre, l'énergie rayonnée dans le spectre visible. Pour la lampe Hefner (intensité [illegible] bougie décimale) cette énergie est le centième de l'énergie rayonnée dans l'infra-rouge. A la distance de 1 mètre de la lampe Hefner, l'énergie reçue sur une surface de 1 cm² est 8,1 ergs par seconde dans le spectre visible : ce nombre est appelé équivalent mécanique du *lumen*, ou de la bougie-mètre par cm² ou simplement équivalent mécanique de la lumière.

Sensibilité globale de l'œil. — Une bougie est très visible à 100 m. Si la surface de la pupille est 1/3 de cm² environ, l'énergie reçue par l'œil sous forme de radiations visibles est environ 3.10^{-4} ergs par seconde. Ce flux d'énergie devrait durer plus de quatre ans et demi pour élever de 1° la température de 1 milligramme d'eau. Une étoile de 6e grandeur, visible à l'œil nu, envoie à l'œil une quantité d'énergie dix mille ou douze mille fois plus petite encore. On voit donc combien est prodigieuse la sensibilité de l'œil humain.

Il y a lieu de distinguer à ce point de vue dans le spectre visible :

1° Une région centrale comprenant le vert et le jaune verdâtre, entre les longueurs d'onde 0μ,50 et 0μ,55, pour laquelle l'œil est extrêmement sensible. Une radiation monochromatique jaune-vert ayant pour intensité $2,8 . 10^{-16}$ watts cause sur l'œil une impression lumineuse sensible.

2° Les autres régions, de longueurs d'onde plus grandes ou plus petites, pour lesquelles la sensibilité de l'œil *diminue très vite* à mesure qu'on s'éloigne de la région centrale. Ainsi, une radiation rouge-feu doit avoir une intensité cent fois plus grande environ qu'une radiation verte pour pouvoir être perçue.

Quelque sensible que soient les radiomicromètres et les bolomètres, leur sensibilité est, dans la région centrale du spectre visible, très inférieure à celle de l'œil. La plaque photographique, avec un temps de pose que l'on peut allonger autant qu'on le désire, permet de mettre en évidence des effets lumineux trop faibles pour être perçus ; mais sa

sensibilité est d'une nature trop différente de celle de l'œil pour pouvoir lui être comparée.

Courbes spectrales de sensibilité de l'œil. — La sensibilité s de l'œil pour la radiation λ peut être de plusieurs manières représentée par un nombre. Soit ε l'énergie du faisceau monochromatique (λ) qui impressionne tout juste l'œil maintenu longtemps dans l'obscurité ; la courbe $\frac{1}{\varepsilon}$ = *fonction de* λ présente, comme nous l'avons dit, un maximum très accusé de $\lambda = 0{,}550$ à $\lambda = 0{,}555$ et descend en pente très rapide de part et d'autre de cette région. L'ordonnée maxima de cette courbe étant $\frac{1}{\varepsilon_0}$, on peut prendre pour exprimer la sensibilité s le rapport $\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}$; alors $s = 1$ pour le jaune-vert, $s = 0{,}01$ pour le rouge feu, etc. $s = 0$ pour l'infra-rouge et l'ultra-violet.

La courbe s = *fonction de* λ exprime alors la sensibilité de l'œil pour les lumières les plus faibles.

On peut essayer une autre méthode applicable même aux faisceaux intenses. Soit ε_λ l'énergie ou intensité calorifique d'un faisceau monochromatique (λ) que l'œil *juge aussi intense* au point de vue photométrique qu'un faisceau jaune-vert d'intensité calorifique ε_0 ; si par exemple le faisceau (λ) est rouge feu : $\varepsilon_\lambda = 100\,\varepsilon_0$ environ ; le rapport mesurable $\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\lambda} = s$ exprime la sensibilité de l'œil. Cette méthode n'est pas précise parce que l'œil ne compare pas volontiers les intensités photométriques de deux faisceaux de couleurs différentes. Néanmoins, la courbe s = fonction de λ peut être tracée ; elle ressemble à la précédente. Il semble que le maximum de sensibilité de l'œil se déplace un peu vers le jaune quand l'intensité lumineuse croît et vers le vert quand elle décroît.

CHAPITRE II

LOI DE KIRCHHOFF SUR L'ÉMISSION ET L'ABSORPTION

I — LOI GÉNÉRALE QUALITATIVE

L'étude de l'émission et celle de l'absorption des radiations sont inséparables l'une de l'autre ; elles sont étroitement liées à l'étude du *corps noir*. La loi de Kirchhoff régit ces phénomènes.

Cotton, à qui l'on doit de belles expériences se rattachant à ce sujet, a bien séparé dans un exposé récent de « l'état actuel de la loi de Kirchhoff » deux lois distinctes souvent confondues sous le même nom : 1° une loi qualitative ; 2° une loi quantitative s'appliquant dans un cas particulier important et plus spécialement désignée sous le nom de *loi de Kirchhoff*. Voici l'un des énoncés de la loi qualitative :



Fig. 65.

Un corps est absorbant pour les radiations identiques à celles qu'il émet ; ou plus exactement :

« Parmi les radiations qu'un corps est capable d'absorber se trouvent d'abord les radiations de même longueur d'onde que celles qu'il émet dans les conditions où il se trouve. »

Cette loi explique le phénomène du *renversement des raies*, que l'on montre d'habitude au moyen du dispositif suivant (fig. 65).

Une lentille projette sur un écran E l'image d'une fente fine F

éclairée par une source de lumière blanche A très intense (par exemple le cratère d'un arc électrique). On reçoit le faisceau sur un système de prismes *très dispersif* P ou sur un réseau ; on observe sur l'écran E un spectre lumineux continu, pur, très éclatant. On interpose entre A et P la flamme d'un brûleur à sodium, qui, si elle était seule, donnerait sur l'écran la double raie jaune du sodium (1). On voit alors apparaître dans le jaune du spectre deux raies noires, exactement à la place des deux raies du sodium. La flamme a supprimé, parmi les radiations de l'arc A, celles qu'elle émet elle-même. Elle a laissé passer les autres.

Crookes, pour montrer l'absorption, par une source, des radiations qu'elle est capable d'émettre a indiqué un dispositif simple : devant une large flamme F peu riche en sodium on place une autre flamme F' plus étroite et très riche en sodium. On voit alors le contour de la flamme F' se détacher en noir sur le fond jaune de F.

Raies de Frauenhofer. — On a supposé que les raies noires de Frauenhofer, qui sillonnent le spectre du Soleil sont dues à des phénomènes du même genre. En effet (2) la chromosphère qui entoure le Soleil et d'où jaillissent les protubérances émet plusieurs radiations simples, surtout celles de l'hydrogène et de l'hélium ; la couche la plus basse de la chromosphère, ou couche renversante, émet les raies d'un grand nombre de métaux.

On observe le spectre d'émission de la chromosphère pendant les éclipses totales de soleil.

En examinant à ce moment au spectroscope les flammes qui entourent le disque noir de la Lune, on voit une série de raies brillantes, dont la plus éclatante est la magnifique raie rouge C, de l'hydrogène.

Le spectre d'émission de la couche renversante ne se voit que pendant fort peu de secondes (spectre éclair).

Toutes les raies brillantes que l'on observe ainsi sont à la place des raies noires du spectre solaire.

La chromosphère, en dehors des éclipses, a pour effet de supprimer, dans la lumière blanche à spectre continu venant du globe central du Soleil, les rayons qu'elle est susceptible d'émettre.

Expériences de Gouy. — M. Gouy a opéré avec des flammes homogènes monochromatiques.

(1) Double raie de bien peu d'éclat, par rapport au beau spectre donné par l'arc A.

(2) [illegible] une théorie ; voir le chapitre sur le Soleil.

En doublant l'épaisseur de la couche rayonnante, il observait que l'intensité du faisceau émis n'était pas doublée, car la deuxième couche absorbait les radiations émises par la première. L'intensité du faisceau ne croît pas indéfiniment avec l'épaisseur de la couche rayonnante : le rapport des pouvoirs émissif et absorbant est fini.

Application aux corps luminescents. — Considérons par exemple le verre d'urane qui devient fluorescent sous l'action des rayons ultra-violets, violets et bleus.

Burke a montré que le verre d'urane, quand il est luminescent, absorbe les radiations qu'il est capable d'émettre [1]. Il prenait deux

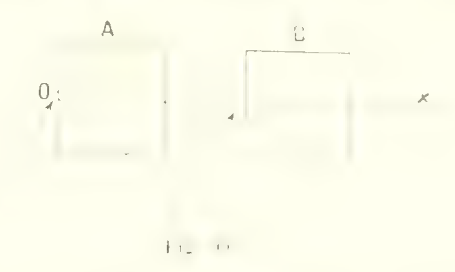


Fig. 66.

cubes A et B en verre d'urane dont il excitait la fluorescence par des rayons R arrivant obliquement sur deux faces correspondantes (figure 66).

En mesurant l'intensité de la lumière émise par A dans la direction Ox et ayant traversé B, il a constaté que la lumière venant de A est plus fortement absorbée par B quand la fluorescence de B est excitée que dans le cas contraire.

II. — POUVOIR ÉMISSIF ; POUVOIR ABSORBANT ; CORPS NOIR

On donne le nom impropre de « pouvoir émissif » d'un corps à l'énergie rayonnée par ce corps dans l'unité de temps. Le terme « puissance émise » serait préférable.

Cette énergie peut être recueillie par un corps noirci, transformée en chaleur, et ainsi facilement mesurée.

Donnons une définition plus précise.

Le corps est supposé placé dans une grande enceinte noire et au zéro

1. Ce résultat n'a été admis qu'après de longues discussions.

absolu, incapable de lui envoyer ou de lui renvoyer aucune radiation.

Soit C le corps (figure 67), soit Γ un cylindre géométrique le rencontrant, la direction et la section de ce cylindre sont définis par des diaphragmes noirs et froids D_1 et D_2.

On nomme *pouvoir émissif* total de C relativement au cylindre Γ la quantité d'énergie qui traverse par seconde la section droite de Γ. On désigne cette quantité par la lettre E.

Le pouvoir émissif dépend en général du corps C tout entier et non



Fig. 67.

pas seulement de la portion de la surface σ découpée sur C par le cylindre Γ. Il dépend en outre de la position de Γ.

Il s'exprime en ergs par seconde et par centimètre carré.

Pouvoir émissif pour une radiation simple. — Le rayonnement du corps C peut comprendre une infinité de radiations simples : ultra-violettes, visibles, infra-rouges. On peut *disperser* ce rayonnement complexe au moyen d'un prisme parfaitement transparent et mesurer la quantité d'énergie émise par C à travers la section droite du cylindre Γ dans toutes les régions du spectre. Dans la bande étroite du spectre limitée par les radiations de longueurs d'onde λ et λ + dλ l'énergie rayonnée par seconde est $e\,d\lambda$, *e est le pouvoir émissif pour la radiation simple λ* ; c'est une fonction de λ. Le pouvoir émissif total E est égal à la somme des quantités $e\,d\lambda$, on a $E = \int_0^\infty e\,d\lambda$.

On définit de la même manière le pouvoir émissif *pour un état déterminé de polarisation.*

Pouvoir absorbant. — Soit un faisceau parallèle, non polarisé, dirigé suivant le cylindre Γ et tombant sur C. Une fraction de son énergie est réfléchie, une seconde fraction est diffusée, une troisième est transmise à travers le corps, si celui-ci est transparent ; ce qui reste [illegible] est *absorbé* et transformé en chaleur.

On nomme *pouvoir absorbant* de C pour la direction I, le rapport A de l'énergie absorbée à l'énergie incidente. C'est un nombre sans dimensions.

On définit comme ci-dessus un pouvoir absorbant a pour la radiation λ ; [illegible].

Dans la région spectrale limitée par les radiations λ et λ + dλ, l'énergie incidente est $u\,d\lambda$, l'énergie absorbée est $au\,d\lambda$.

Si l'énergie incidente est $U = \int_0^\infty u\,d\lambda$, l'énergie totale absorbée est $\int_0^\infty au\,d\lambda = AU$ et le pouvoir absorbant global ou total est :

$$A = \frac{\int_0^\infty au\,d\lambda}{\int_0^\infty u\,d\lambda}$$

On définit de même le pouvoir absorbant pour un état déterminé de polarisation.

Corps noir. — Un corps est dit *noir* quand il absorbe complètement toutes les radiations qu'il reçoit ; pour un corps noir $a = 1$ quel que soit λ et quel que soit l'état de polarisation ; on a aussi $A = 1$.

Le noir de fumée, ou mieux le [illegible] platiné recouvert de noir de fumée, se rapproche par ses propriétés absorbantes du corps noir théorique.

Quand la température s'élève, un corps noir émet des radiations visibles, rouges, puis blanches [illegible]. L'expression de *corps noir* n'est donc pas [illegible] ; [illegible] sur l'autres (récepteur intégral [illegible]).

Une enceinte close percée d'un tout petit trou fait subir aux radiations qui entrent par ce trou de multiples réflexions et finalement les absorbe en entier, quelle que soit la nature des parois (pourvu bien entendu qu'elles soient opaques). Une telle enceinte réalise le corps noir théorique.

[illegible] multitude de cavités pleines [illegible] collection [illegible] relatives quelconques.

III. — LE RAYONNEMENT PUREMENT THERMIQUE

On dit que le rayonnement d'un corps est *purement calorifique* ou purement thermique quand les deux conditions suivantes sont remplies (conditions de Kirchhoff) :

1° L'énergie rayonnée par le corps doit être empruntée intégralement à sa chaleur propre et non à des sources d'énergie électrique, chimique, etc.

2° L'énergie radiante absorbée par le corps doit se transformer intégralement en chaleur.

Ainsi, dans ce cas, si *l'énergie interne* (1) du corps baisse de Eq, le corps rayonne q calories ou Eq ergs sous forme de radiations éthérées ; ces radiations tombant sur un corps noir sont de nouveau transformées en q calories, et élèvent de Eq l'énergie interne de ce corps noir.

Le rayonnement réalise le transport de la chaleur sans aucun intermédiaire matériel. Mais de même que les autres modes de transport de la chaleur (par contact direct des corps, ou par leur mélange), ce mode est régi par le principe de Carnot : la chaleur passe spontanément du corps le plus chaud sur le corps le plus froid.

Deux corps maintenus dans une enceinte à température uniforme et rayonnant l'un vers l'autre prennent des températures égales ; l'équilibre obtenu persiste indéfiniment ; l'un des corps ne se refroidit pas pendant que l'autre s'échauffe.

Ils rayonnent réellement l'un vers l'autre des quantités d'énergie égales, qui se font équilibre : c'est l'ancienne théorie des échanges, de Prevost, théorie qui s'est montrée très féconde.

Quand un corps chaud se refroidit au voisinage d'un corps froid, l'énergie qu'il perd est supérieure à l'énergie qu'il reçoit. Inversement, le corps froid qui s'échauffe reçoit plus d'énergie qu'il n'en rayonne.

IV. — LOI QUANTITATIVE

Loi. — *Dans le cas du rayonnement purement calorifique, pour chaque radiation simple de longueur d'onde λ, le quotient du pouvoir émissif e par le pouvoir absorbant a est constant pour tous les corps à une même température* T.

Ce quotient ne dépend que de T et de λ (il ne dépend pas du cylindre Γ qui sert à définir avec précision e et a). Il dépend non du corps, mais du milieu dans lequel le corps est plongé. Supposons que ce milieu soit le vide.

Pour un corps noir, $a = 1$. Si l'on appelle E, le pouvoir émissif

(1) Définie par la relation $U - U_1 = Eq - \tau$; ici, il n'y a pas de travail [illegible]

d'un corps noir à la température T et pour la radiation λ, on peut écrire : $\frac{e}{a} = f(\lambda, T)$.

Telle est la loi de Kirchhoff.

Kirchhoff l'a démontrée en s'appuyant sur les principes de la thermodynamique.

Soit un corps C ayant un rayonnement purement calorifique.

Plaçons-le dans une enceinte assujettie à la seule condition d'être imperméable à la chaleur et dont la température absolue T soit constante.

L'énergie que le corps rayonne par seconde est égal à l'énergie qu'il absorbe dans le même temps. Ceci en vertu du principe de Carnot, comme nous l'avons dit. Soit $\mathcal{E}$ l'énergie rayonnée par seconde et par centimètre carré par le corps C.

Conservons les mêmes notations que ci-dessus.

Si U est l'énergie rayonnée par l'enceinte vers le corps, par seconde et centimètre carré, C absorbera la fraction $U\mathcal{A}$, et l'on aura $U\mathcal{A} = \mathcal{E}$.

Considérons les radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$, ces radiations forment un faisceau monochromatique F.

L'énergie rayonnée par seconde par le corps est $e\,d\lambda$ de λ à $\lambda + d\lambda$, e étant le pouvoir émissif de C pour la longueur d'onde λ et la température T ; d'autre part, l'énergie reçue par le corps pour le faisceau F est $u\,d\lambda$.

Soit a le pouvoir absorbant de C à la température T et pour la longueur d'onde λ ; l'énergie absorbée par le corps entre λ et $\lambda + d\lambda$ est : $au\,d\lambda$.

L'énergie rayonnée totale $\mathcal{E}$ est donc $\mathcal{E} = \int_0^\infty e\,d\lambda$ et l'énergie absorbée $\mathcal{A}U = \int_0^\infty au\,d\lambda$. Ces deux quantités sont égales.

Portons le corps C dans diverses enceintes, de formes différentes, de propriétés différentes, mais toutes à la température constante T. Le pouvoir émissif total $\mathcal{E}$ de C reste le même ; seules les quantités d'énergie envoyées par les enceintes varient.

Si pour la première enceinte l'énergie rayonnée est u_1 pour la radiation λ ; si, pour la seconde enceinte l'énergie rayonnée est u_2 pour la même radiation, etc., on aura :

$$\int_0^\infty e\,d\lambda = \int_0^\infty au_1\,d\lambda = \int_0^\infty au_2\,d\lambda = \int_0^\infty au_3\,d\lambda = \int_0^\infty au_4\,d\lambda = \dots$$

Le nombre des enceintes est illimité. Le corps C est quelconque ; a est une fonction de λ complètement indépendante de la fonction u.

Donc $u_1 = u_2 = u_3 = \dots = u_i = \dots = u = f(\lambda, T)$.

Conclusion. — *Dans toute enceinte close imperméable à la chaleur et portée à la température uniforme T, le rayonnement existant dans l'enceinte ne dépend ni de la forme de l'enceinte, ni de la nature de ses parois, ni des corps qui y sont contenus, pourvu que ces corps soient doués du rayonnement purement thermique. Pour chaque longueur d'onde λ, ce rayonnement a une intensité bien déterminée, uniquement fonction de T.*

Supposons maintenant que C soit un corps noir.

Alors $a = 1$ quel que soit λ ; $\int e\,d\lambda = \int u\,d\lambda$, $e = e_n$, $e_n = u$ radiation par radiation (1).

Conclusion. — *Le rayonnement existant dans toute enceinte close imperméable à la chaleur et portée à la température uniforme T est identique au rayonnement émis à cette température par un corps absolument noir.*

Enfin, nous avons pour chaque radiation (1) :

$$e\,d\lambda = au\,d\lambda \ ; \quad \text{d'où :} \quad \frac{e}{a} = u = e_n .$$

Cette relation exprime la loi de Kirchhoff.

Autre conclusion. — Deux corps noirs ont des pouvoirs émissifs identiques pour toutes les températures et toutes les longueurs d'onde. On pourra donc parler non pas de l'émission *d'un* corps noir, mais de celle *du* corps noir.

Autres conclusions importantes. — I. — Soit un corps noir et un corps quelconque ($a < 1$) ; la relation $e = ae_n$ montre que e est inférieur à e_n.

A toute température et pour toute radiation, de tous les corps doués du rayonnement purement thermique, c'est le corps noir qui émet le plus.

II. — Si $a = 0$, $e = 0$. C'est par exemple le cas d'un miroir parfait, qui n'absorbe aucunement l'énergie incidente.

(1) [illegible] pouvant, au moyen d'un prisme très transparent et [illegible] que la transmission des radiations comprises [illegible] l'équilibre thermique ne peut être troublé, en vertu du [illegible]

Un miroir parfait n'a donc aucun pouvoir émissif.

C'est encore le cas d'une substance parfaitement transparente.

L'expérience montre en effet que les miroirs métalliques très bien polis et les corps très transparents comme le quartz ne brillent pas, même quand on les porte à une haute température, alors que des fragments de noir de fumée déposés à leur surface brillent au contraire d'un vif éclat.

III. — Si $e_0 = 0$, pour une certaine longueur d'onde λ à la température T, $e = 0$ pour les mêmes valeurs de λ et T. Ainsi, à la température ordinaire, le corps noir n'émet que des radiations infra-rouges et pas de radiations visibles. Aucun corps doué du rayonnement purement thermique ne peut donc, à la température ordinaire, émettre de radiations visibles.

IV. — Si, au contraire, $e_0 \neq 0$ pour certaines radiations à la température T, tous les corps doués du rayonnement purement thermique et qui à cette température émettent ces radiations ($e \neq 0$), les absorbent aussi ; et réciproquement, s'ils sont absorbants pour ces radiations, ils sont émissifs, et plus ils sont absorbants, plus ils sont émissifs. On retrouve ainsi, précisée, la loi qualitative de Kirchhoff.

Loi de Lambert ou du cosinus. — *Pour un corps noir, le pouvoir émissif par centimètre carré et pour une direction déterminée est proportionnel au cosinus de l'angle formé par cette direction et par la normale à la surface du corps.*

Soit Γ la direction considérée, imaginons un cylindre parallèle à Γ et rencontrant le corps noir C. $\mathcal{E}_0$ reste invariable. Quand C se présente normalement à Γ, soit σ l'aire de la surface, supposée plane, découpée par le cylindre sur le corps ; le pouvoir émissif par centimètre carré est $\frac{\mathcal{E}_0}{\sigma}$. Si le corps se présente sous un angle d'incidence i, la surface, toujours supposée plane, découpée par le cylindre est $\frac{\sigma}{\cos i}$; comme l'émission $\mathcal{E}_0$ à travers une section du cylindre n'a pas changé, le pouvoir émissif par centimètre carré est devenu $\frac{\mathcal{E}_0 \cos i}{\sigma}$, ce qui est l'expression de la loi de Lambert.

Loi de Kirchhoff dans le cas des radiations polarisées. — En plaçant dans le cylindre Γ un polariseur, on peut définir pour chaque radiation les pouvoirs émissif e_p et absorbant a_p relatifs à l'état de polarisation p (par exemple, s'il s'agit d'une polarisation rectiligne, p sera l'azimut du plan de polarisation). Le polariseur ne

trouble pas l'équilibre thermique. Les raisonnements précédents conduisent à l'égalité : $e_p = e_0 a_p$.
$e_0 = f(\lambda, T)$ est le pouvoir émissif du corps noir, tel qu'il a été défini plus haut ; il ne dépend pas de l'état de polarisation.

On tire facilement de cette loi un grand nombre de conséquences, par exemple la suivante.

Un corps noir émet des radiations non polarisées. — En effet, soient $p, q, \ldots$ divers états de polarisation ; $a_p = a_q = \ldots = 1$. Donc $e_p = e_q = \ldots = e_0 = f(T, \lambda)$.

Expériences sur la tourmaline. — Une lame de tourmaline taillée parallèlement à l'axe dédouble un faisceau incident en deux faisceaux polarisés rectilignement : l'un (qui vibre parallèlement à l'axe) est transmis ; l'autre (qui vibre perpendiculairement à l'axe) est absorbé : c'est le faisceau ordinaire.

Au rouge, la tourmaline conserve ces propriétés. A cette température, le corps noir émet de la lumière visible ; donc pour les radiations visibles $e_0 \neq 0$. La tourmaline émet de la lumière ; on constate que cette lumière est polarisée : c'est le faisceau ordinaire qui est émis. On a en effet $e_p = e_0 a_p$; ici, pour le faisceau ordinaire $a_p = 1$ sensiblement ; donc $e_p = e_0$.

Une autre vérification très intéressante de la loi de Kirchhoff a été indiquée par Cotton (Voir : Phénomène de Zeemann).

Influence du milieu. — Nous avons supposé jusqu'à présent que le milieu était le vide. Si le milieu est transparent et d'indice n (par rapport au vide et pour la radiation λ) le pouvoir émissif *du corps noir* est égal au pouvoir émissif dans le vide multiplié par n^2. Ce théorème est dû à Kirchhoff.

CHAPITRE III

RAYONNEMENT DU CORPS NOIR

I. — RAYONNEMENT TOTAL DU CORPS NOIR

Loi de Stefan. — *Le rayonnement total du corps noir est proportionnel à la quatrième puissance de la température absolue.* — Le rayonnement total ou intégral est la valeur de l'intégrale :

$$\Sigma = \int_0^\infty e\, d\lambda = \sigma T^4$$

e étant le pouvoir émissif du corps noir à la température absolue T et pour la longueur d'onde λ ; σ est une constante.

Quand Stefan a énoncé cette loi, en 1879, on connaissait mal les propriétés du corps noir. C'est Boltzmann qui en a montré tout l'intérêt ; il a prouvé que la loi de Stefan s'appliquait en toute rigueur au corps noir seul. Sa démonstration, basée sur les principes de la thermodynamique, conduit en même temps à la loi de Maxwell-Bartoli sur la pression de radiation.

De nombreux savants : Paschen, Lummer, Pringsheim, Kurlbaum, Féry, etc., ont soumis cette loi au contrôle de l'expérience. Le corps noir employé était toujours le corps noir théorique : enceinte close à température parfaitement constante. L'enceinte présentait un petit trou pour permettre aux radiations de sortir. Le faisceau des radiations, défini et limité par une série de diaphragmes, était reçu sur un bolomètre bien noirci et protégé contre tout autre rayonnement. La température de ce bolomètre était connue avec précision, car elle entre dans le calcul. Celle du corps noir était mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique platine-platine iridié dont une des soudures plongeait dans l'enceinte. L'air était débarrassé de toute trace de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique, car ces corps sont opaques dans certaines régions de l'infra-rouge.

Le rayonnement du corps noir a ainsi été étudié de [illegible] centigrades.

Pour les températures comprises entre — 180° et 400° centigrades, le corps noir était constitué par une boule creuse en cuivre à doubles parois, enduite intérieurement de noir de fumée. Entre les deux parois on pouvait mettre de l'air liquide, de la glace, de l'eau, de la vapeur d'eau, du nitrate de potassium fondu et bien brassé (400°).

Pour les températures plus élevées, on employait une bouteille de fer forgé entourée de briques réfractaires et placée dans un four à réverbère. Avec des enceintes en platine, on a pu aller jusqu'à 1.700° environ.

Pour toutes les températures, la loi de Stefan s'est trouvée vérifiée aux erreurs d'expérience près (qui en général n'atteignaient que 3 ou 4 millièmes).

La détermination de σ est délicate. On supprime le rayonnement du corps noir, on envoie dans le bolomètre un courant d'intensité i qui le porte à la même température que précédemment ; l'énergie que le corps noir envoyait par seconde au bolomètre était donc égale à ri^2 (r, résistance du bolomètre) ; elle est donc connue en ergs par seconde.

La valeur de σ semble voisine de 6.10 ergs par seconde et par centimètre carré. Un corps noir à 1.000° absolus *rayonne* 6 watts par centimètre carré ; mais il *reçoit* de l'enceinte où il est placé une quantité d'énergie dont il faut toujours tenir compte et qui est le produit de σ par la quatrième puissance de la température absolue de l'enceinte.

Pyromètre de Féry. — Pour mesurer la température d'un four, on peut recevoir le rayonnement total qui sort du four par un petit trou sur une lentille peu absorbante ou sur un miroir concave et placer à l'endroit où se forme l'image un petit disque d'argent. Ce petit disque est la soudure chaude d'un couple thermo-électrique relié à un galvanomètre sensible. Quand l'image déborde de toutes parts le petit disque d'argent, la mesure ne dépend pas des dimensions du corps chaud ; le galvanomètre peut être directement divisé en degrés.

II RÉPARTITION DE L'ÉNERGIE DANS LE SPECTRE DU CORPS NOIR

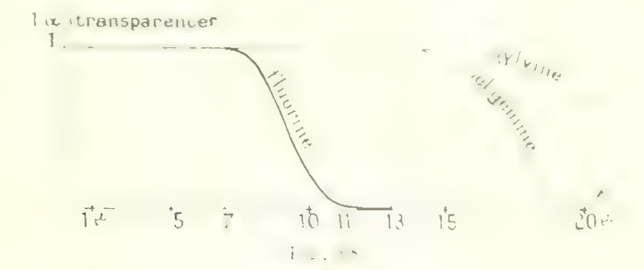
Le corps noir rayonne toutes les radiations du spectre : la courbe $e_\lambda = f(\lambda)$ tracée pour une température T ne présente aucune discontinuité ni aucun point anguleux. Pour étudier la répartition de l'énergie dans le spectre du corps noir, il faut disperser les radiations émises par ce corps et explorer le spectre avec un bolomètre.

On ne peut employer un réseau comme appareil dispersif, à cause de l'empiétement des spectres des divers ordres les uns sur les autres.

On a donc eu recours à des prismes constitués soit par de la fluorine (CaF^2), soit par du sel gemme (NaCl), soit par de la sylvine (KCl).

Un prisme étant construit, on doit en étudier la transparence et la dispersion. Le graphique ci-contre donne une idée des résultats obtenus par Rubens, avec des prismes de fluorine, de sel gemme et de sylvine, au point de vue de la transparence (figure [illegible]). Les trois substances sont parfaitement transparentes jusqu'à $\lambda = 7\mu$. La sylvine seule peut servir pour les longueurs d'onde de plus de 13 microns.

On gradue le prisme en longueurs d'onde en le faisant traverser par des radiations monochromatiques dont la longueur d'onde λ a été mesurée avec un réseau ; on mesure la déviation φ du faisceau et l'on



trace la courbe φ = fonction de λ, par points, en employant plusieurs radiations, et en s'aidant des formules de la dispersion (voir ci-dessous : Relations entre l'absorption et la dispersion). Les valeurs de la fonction $\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}$ se déduisent de la courbe précédente.

On envoie ensuite sur le prisme le faisceau issu du corps noir ; on promène dans le spectre un bolomètre à fente très étroite, qui reçoit les radiations de φ à $\varphi + d\varphi$ ($d\varphi$ = constante). L'énergie qu'il reçoit est mesurée, soit $\varepsilon d\varphi = dw$. On trace la courbe ε = fonction de λ.

Or $dw = \varepsilon d\varphi = e_\lambda d\lambda$ en appelant λ et $\lambda + d\lambda$ les longueurs d'onde qui correspondent aux déviations φ et $\varphi + d\varphi$. On a donc $e_\lambda = \varepsilon \frac{d\varphi}{d\lambda}$.

Pour déduire de la courbe ε = fonction de λ la courbe cherchée e_λ = fonction de λ, il suffit d'en multiplier chaque ordonnée par la valeur connue de $\frac{d\varphi}{d\lambda}$ au point considéré (1).

(1) On s'assure qu'on retrouve toujours la même courbe avec des prismes de substances différentes et d'angles très différents. La forme de la courbe ne dépend que de T.

L'allure générale des courbes e_0 = fonction de λ est représentée figure 69. e_0 passe par maximum e_m pour une certaine longueur

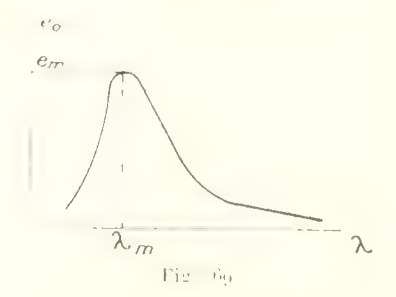


Fig. 69.

d'onde λ_m. La courbe descend bien plus rapidement du côté des petites longueurs d'onde que du côté de l'extrême infra-rouge.

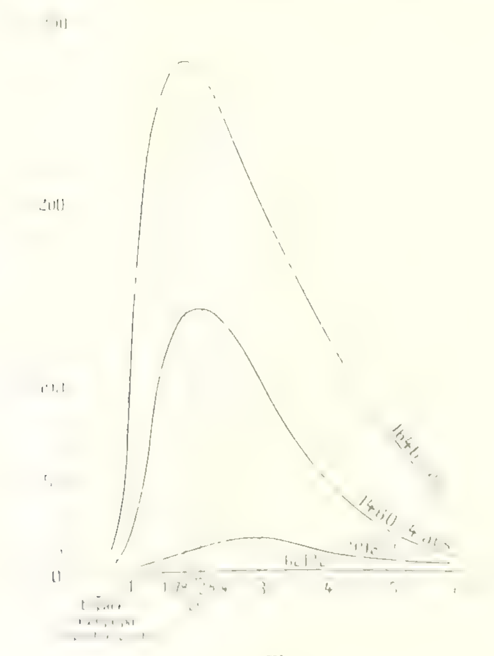


Fig. 70.

La figure 70 indique, pour diverses températures, la forme de la courbe e_0 = fonction de λ.

Voici les valeurs de λ_m et de e_m pour quelques températures (e_m est en unités arbitraires).

Température absolue

T	λ_m	e_m	$\lambda_m T$	$e_m T^{-5}$
621,2	4,53	2,026	2.814	2,19.10[illegible]
998,5	2,96	21,50	2.956	2,17.
1.460,4	2,04	145,0	2.979	2,18
1.646	1,78	270,6	2.950	2,24

Remarquons qu'en vertu de la loi de Stefan l'aire comprise entre chaque courbe et l'axe des λ doit être proportionnelle à la quatrième puissance de la température absolue pour laquelle elle a été obtenue.

Loi de Wien ou du déplacement. — *Le produit $\lambda_m T$ est une constante*, voisine de 2.900 ou 2.940. Cette loi a été établie théoriquement par Wien. On voit d'après le tableau ci-dessus qu'elle se trouve vérifiée aux erreurs d'expériences près ; il est difficile de connaître, surtout pour les courbes à maximum peu accusé, la valeur exacte de λ_m.

La *fréquence* des radiations que le corps noir émet en plus grande abondance (fréquence = [illegible]) croît proportionnellement à T.

A basse température, le maximum d'émission du corps noir est loin dans l'infra-rouge ; le pouvoir émissif dans le spectre visible est nul. Quand la température s'élève, le maximum rétrograde vers le spectre visible ; l'œil commence à être impressionné, la lumière émise est rouge ; puis on voit apparaître dans le spectre le jaune, le vert, le bleu ; la lumière émise est alors d'un blanc éblouissant. A très haute température apparaissent le violet et l'ultra-violet.

On peut mesurer la température T en se servant de la loi de Wien $\lambda_m T = 2.920$. Il suffit de déterminer la longueur d'onde λ_m (microns) correspondant au maximum d'émission.

Bien que cette loi ne soit applicable qu'aux corps noirs (du moins avec la valeur 2.920 de la constante), on s'en est servi dans d'autres cas. Ainsi le maximum d'émission du Soleil est vers l'orangé ou le jaune ($\lambda_m = 0{,}58$ environ), la température du Soleil serait d'après cela 5.000° ou 6.000° environ.

Troisième loi. — *L'ordonnée maximum de la courbe d'émission est proportionnelle à la cinquième puissance de la température absolue :*

$$e_m T^{-5} = \text{constante}.$$

On voit, d'après le tableau ci-dessus, que cette loi est vérifiée aussi bien que possible par l'expérience.

Equation spectrale de Wien. — Les trois lois de l'émission du corps noir sont résumées dans une seule formule que Wien a établie théoriquement en s'appuyant sur les principes de la thermodynamique et sur certaines hypothèses cinétiques assez arbitraires. C'est l'équation des courbes qui donnent les variations du pouvoir émissif e_λ du corps noir en fonction de la température et de la longueur d'onde :

$$e_\lambda = A\lambda^{-5} e^{-\frac{C}{\lambda T}}.$$

Dans cette formule, e désigne la base des logarithmes népériens (2,71828...). La constante C a pour valeur numérique cinq fois la constante de la loi de Wien, c'est-à-dire $5 \times 2{,}920 = 14{,}610$ environ.

Cette formule a été vérifiée principalement par Paschen. D'autres équations spectrales ont également été proposées.

Equation spectrale de Planck. — Planck a proposé la formule suivante, très bien vérifiée par l'expérience :

$$e_\lambda \lambda^5 \left[e^{\frac{C}{\lambda T}} - 1 \right] = C'$$

où C et C' sont deux constantes ; ($e = 2{,}71828...$).

Cette formule provient d'une théorie extrêmement remarquable de Planck (théorie des *quanta*) d'après laquelle l'énergie aurait une structure granulaire.

(Voir, par exemple, Perrin, *Revue générale des sciences*, 15 novembre [illegible].)

Il est facile de déduire de l'équation de Wien ou de celle de Planck les lois du rayonnement du corps noir.

L'intégrale $\int_0^\infty e_\lambda d\lambda = \sigma T^4$ (loi de Stefan).

Pour calculer λ_m, il faut chercher la valeur de λ qui annule $\frac{\partial e_\lambda}{\partial \lambda}$: par exemple, de l'équation de Wien, on tire :

[illegible] pour [illegible].

d'où $\lambda_m T = \frac{C}{5}$ (loi du déplacement), $C = 5 \times 2{,}920$ puisque $\lambda_m T = 2{,}920$.

En faisant $\lambda = \frac{C}{5T}$ dans l'équation spectrale, on obtient la troisième loi : $e_{\lambda_m} T^{-5}$ = constante.

CHAPITRE IV

AUTRES CAS DE RAYONNEMENT PUREMENT THERMIQUE

Rayonnement des corps presque noirs. — Nous entendons par corps presque noirs les corps ayant un pouvoir émissif très voisin de celui du corps absolument noir. Parmi ces corps se trouvent le noir de fumée, le noir de platine et même l'oxyde de fer (Fe^3O^4) et l'oxyde de chrome. Le pouvoir émissif de ces corps varie avec leur épaisseur. Il devient presque égal à celui du corps noir si leur surface présente des cavités.

Le rapport du pouvoir émissif à celui du corps noir n'est d'ailleurs pas constant ; il varie avec la longueur d'onde ; l'équation spectrale est différente de celle du corps noir.

Quand on dépose sur un corps très transparent, sur du quartz par exemple, un voile très léger de noir de fumée, le pouvoir émissif total est déjà la moitié de celui du corps noir. Si la couche de noir de fumée est épaisse, le pouvoir émissif total dans le vide est les 95 centièmes de celui du corps noir et même les 97 centièmes si le noir de fumée a été lavé à l'alcool et bien séché. Le noir de platine a à peu près le même pouvoir émissif.

Pour ces corps, le rayonnement total est proportionnel à T^p ; p est compris entre 4 et 4.5.

Rayonnement des métaux chauffés. — On a surtout étudié l'émission du platine poli et du platine fondu ; ce métal présente en effet une grande importance car il constitue l'étalon photométrique de Violle.

De 400° à 1 600° l'émission du platine poli obéit aux trois lois suivantes :

1° L'émission totale (rayonnement intégral) est proportionnelle à la cinquième puissance de la température absolue ; elle est très inférieure à celle du corps noir.

2° La seconde loi est analogue à la loi de Wien pour le corps noir :

$$\lambda_m T = \text{const.} = [illegible]$$

3° Enfin la troisième loi s'exprime par l'égalité e_m [illegible] C^t.

L'équation spectrale est donc différente de celle du corps noir.

Pour une même température la courbe spectrale du platine est à l'intérieur de celle du corps noir. Les maxima ont des valeurs différentes et celui qui est relatif au platine est plus rapproché du spectre visible (fig. 71).

On fait les mesures comme on les fait pour le corps noir. La lame de métal, pliée en deux, est chauffée électriquement ; la pince thermoélectrique est logée entre les deux feuillets.



Fig. 71.

Quand on veut étudier plus spécialement le spectre visible d'un métal incandescent, on place un fil de ce métal dans une enceinte bien noire, on échauffe le fil au moyen d'un courant électrique et l'on fait l'examen spectroscopique de la lumière qu'il émet.

Loi de Draper. — Draper en cherchant à quelle température les corps solides commencent à émettre des rayons visibles arriva à la conclusion suivante, qui est erronée :

« Tous les corps commencent à émettre des radiations lumineuses de même longueur d'onde à la même température ».

Quand on chauffe un fil métallique, dans une enceinte bien noire, à un certain moment, pour une température voisine de 400°, le corps commence à émettre une lumière grise, instable, tremblottante et qui disparaît dès qu'on essaie de la fixer : la *fovea centralis* de l'œil ne la voit pas.

Si l'on examine cette lueur au spectroscope on distingue, à l'endroit où d'habitude se trouve le jaune, une bande de lumière grise qui dis-

paraît, d'ailleurs, dès qu'on veut la fixer. C'est le phénomène de *l'incandescence grise*.

Les *cones* optiques de la *fovea centralis* ne l'aperçoivent pas. Ce sont les *bâtonnets* des autres régions de l'œil qui la voient.

Si l'on élève la température du fil métallique, on voit apparaître du rouge très sombre, lumière à laquelle la *fovea centralis* est sensible. Cette température d'apparition du rouge est d'ailleurs différente pour les divers corps, 423° pour l'or, 404° pour le platine. Puis apparaissent les autres couleurs.

Rayonnement des oxydes. — L'exemple le plus remarquable est celui de la substance Auer. Il fera l'objet d'un chapitre spécial.

Rayonnement des gaz. — Dans beaucoup de cas, les gaz, les vapeurs, les flammes colorées ont un rayonnement purement thermique, qui obéit à la loi quantitative de Kirchhoff.

Ce fait est bien démontré pour la vapeur d'eau, l'anhydride carbonique chauffés dans un tube, pour les flammes du bec Bunsen (sauf peut-être le cône bleu), pour plusieurs vapeurs métalliques, celle du thallium par exemple.

Les flammes à basse température, comme celle du sulfure de carbone, étudiée par Pringsheim, présentent au contraire une indéniable luminescence.

Parmi les expériences les plus soignées, citons celles de Paschen sur l'anhydride carbonique chauffé dans un tube. Le spectre de ce gaz, pris en couche épaisse, présente de fortes bandes d'absorption ($2\mu 7$ et surtout $4\mu 3$). Il émet dans cette région du spectre presque autant que le corps noir. Dans une seconde série d'expériences, Paschen a comparé les spectres d'émission et d'absorption de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau. Les courbes spectrales (e = fonction de λ ; a = fonction de λ) ont leurs maxima et leurs minima exactement pour les mêmes longueurs d'onde ; les plus petites dentelures d'une des courbes se retrouvent dans l'autre. L'accord avec la loi de Kirchhoff est très bon.

D'importantes recherches ont été entreprises sur les relations entre la composition chimique et la position et le nombre des bandes d'absorption. L'éthylène présente dans l'infra-rouge cinq fortes bandes d'absorption ; quand on le chauffe, il émet précisément ces mêmes cinq groupes de radiations. Un cube de Leslie, bien poli et plein d'eau chaude, devient fortement émissif quand on lui envoie un jet d'éthylène. Les gaz de formules compliquées ont en général de nombreuses et fortes bandes d'absorption dans l'infra-rouge. Au contraire, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène sont très transparents jusque vers $\lambda = 90\mu$; leur émission de ces gaz est nulle.

CHAPITRE V

L'ÉCLAIRAGE PAR INCANDESCENCE

I. — RENDEMENT LUMINEUX D'UNE SOURCE. — EXEMPLES

Il existe diverses définitions du rendement lumineux d'une source. Soit l l'énergie rayonnée dans le spectre visible $\left(l = \int_{0\mu 4}^{0\mu 78} e\,d\lambda\right)$; soit r l'énergie rayonnée dans l'infra-rouge

$$\left(r = \int_{0\mu 78}^{\infty} e\,d\lambda\right).$$

Le rendement lumineux est le quotient $\frac{l}{l + r}$; c'est le quotient de l'émission dans le spectre visible par l'émission totale (l'émission dans l'ultra-violet est le plus souvent négligeable).

La sensibilité de l'œil étant très rapidement variable en fonction de λ dans le spectre visible (voir chapitre Ier, § 3), il vaut mieux, dans l'expression de l, restreindre les limites de l'intégrale définie ($0\mu 45$ à $0\mu 65$ par exemple ; ou même $0\mu 50$ à $0\mu 55$).

Pour former une expression correcte du rendement lumineux, il faut d'abord tracer la courbe s = fonction de λ qui exprime la *sensibilité de l'œil*, en donnant à l'ordonnée maxima la valeur 1. Le pouvoir émissif étant e = fonction de λ, le rendement lumineux est :

$$\rho = \frac{\int_0^{\infty} es\,d\lambda}{\int_0^{\infty} e\,d\lambda}.$$

En raison de l'immense étendue du spectre infra-rouge, où $s = 0$ et où e est grand, le rendement lumineux est toujours très petit. En par-

ticulier, le rendement lumineux du corps noir est très petit : le corps noir incandescent est bien plutôt un appareil de chauffage qu'un appareil d'éclairage.

Comme exemple de source de très mauvais rendement lumineux, citons la bougie, le bec dit « papillon », les lampes à huile, à pétrole, etc. Le rendement de ces sources n'est que de quelques millièmes ; il correspond à une dépense de 60 à 100 watts par bougie.

En vertu de la loi du déplacement de Wien, le rendement lumineux du corps noir est d'autant meilleur que la température est plus haute. A la température de 5.500° absolus environ, le maximum d'émission se trouverait au milieu du spectre visible et le rendement serait maximum. Il serait d'ailleurs encore médiocre, car l'énergie rayonnée dans l'infra-rouge serait encore relativement très grande.

Le maximum de l'émission solaire n'est pas très éloigné de remplir cette condition ; il est dans l'orangé. Le rapport $\frac{l}{l+r} = \frac{14}{100}$; mais le véritable rendement ρ est évalué à 0,05 environ.

Les mêmes considérations s'appliquent à l'éclairage par le charbon ou les métaux incandescents. Il y a toujours un très grand avantage à élever la température. Les lampes à filament de tantale ou de tungstène que l'on emploie de plus en plus pour l'éclairage ont un assez bon rendement lumineux (correspondant à une dépense de 1 watt par bougie) parce que leur température peut être portée au delà de 2.500°.

Deux sortes de sources peuvent avoir un rendement lumineux beaucoup meilleur que celui du corps noir.

1° Les sources luminescentes, pour lesquelles l'émission n'est pas purement thermique. Ainsi, le rendement lumineux ρ du ver luisant est bien voisin de 1 : aucune fraction de l'énergie n'est rayonnée en dehors des limites du spectre visible ; et dans le spectre visible, ce sont surtout les radiations jaune-vert, pour lesquelles l'œil est le plus sensible, qui sont émises. — Nous ne savons pas construire de sources aussi parfaites.

2° Certaines sources douées du rayonnement purement thermique. Comme, dans le cas de l'émission purement thermique, à toute température et dans toute l'étendue du spectre, c'est le corps noir qui émet le plus, on ne peut dépasser l'émission du corps noir dans le spectre visible.

On cherche des corps *tout-à-fait opaques et non réfléchissants pour les radiations visibles et tout-à-fait transparents dans l'infra-rouge.* — De pareils corps rayonneraient autant que le corps noir dans le spectre visible ($a = 1$, $e = e'$) et ne seraient pas émissifs dans l'infra-rouge ($a = 0$, $e = 0$). Les corps de ce genre sont appelés

corps colorés (1). — L'émission sélective. Au rouge blanc, la magnésie, la cérite et plusieurs autres oxydes se rapprochent des conditions indiquées ci-dessus. La plus remarquable de ces substances est la substance Auer. Leur rendement lumineux est de beaucoup supérieur à celui du corps noir à la même température. Placées dans une flamme où un corps noir, rayonnant beaucoup d'infra-rouge, ne pourrait prendre une température très élevée, elles sont portées à une haute température parce qu'elles rayonnent peu d'infra-rouge. Elles émettent plus de lumière, non pas que le corps noir s'il était à la même température, mais que le corps noir placé dans la même flamme.

II. — EMISSION DU MANCHON AUER

La substance qui constitue les manchons Auer est formée par un mélange intime d'oxydes de thorium et de cérium dans les proportions de 99 0/0 environ d'oxyde de thorium (ThO^2) ou thorine et de 1 0/0 environ d'oxyde de cérium (Ce^2O^3) ou cérite. L'étude de l'émission de cette substance a soulevé de longues discussions qui n'ont été closes qu'en 1907. On sait maintenant que l'émission de la substance Auer n'est pas compliquée de phénomènes de luminescence : le rayonnement du bec Auer est purement calorifique ; il est régi par la loi de Kirchhoff.

Il résulte des expériences de Le Châtelier, Boudouard, Féry, Foix et surtout de Rubens que le pouvoir émissif du bec Auer est toujours, à toute température et pour toutes les longueurs d'onde, *inférieur* à celui du corps noir. La principale propriété de la substance Auer est sa grande transparence pour l'infra-rouge moyen, c'est-à-dire pour les radiations comprises entre l'extrême rouge visible et les radiations de longueur d'onde 12 μ. La substance Auer est opaque : 1° pour les radiations visibles ; 2° pour les radiations de longueur d'onde supérieure à 12 μ : *elle possède donc un grand pouvoir émissif dans le spectre lumineux ;* au contraire, depuis le rouge spectral jusque vers 10 μ, son émission est très faible.

La température du manchon placé dans la flamme d'un bec de gaz analogue au bec Bunsen est de 1.800° absolus.

Traçons la courbe spectrale du corps noir pour cette température et comparons-la à celle du manchon Auer. Toute la région couverte de hachures (fig. 72) et correspondant à la plus grande dépense d'énergie

(1) Les corps dont la courbe d'émission ressemble à celle du corps noir sont appelés *corps gris*.

pour le corps noir est supprimée dans le cas de la substance Auer. Toute l'énergie est employée à la production des radiations visibles et d'une quantité relativement petite de chaleur obscure.

Expériences de Rubens. — Rubens a étudié l'émission : 1° du manchon Auer contenant 99,2 0/0 d'oxyde de thorium et 0,8 0/0

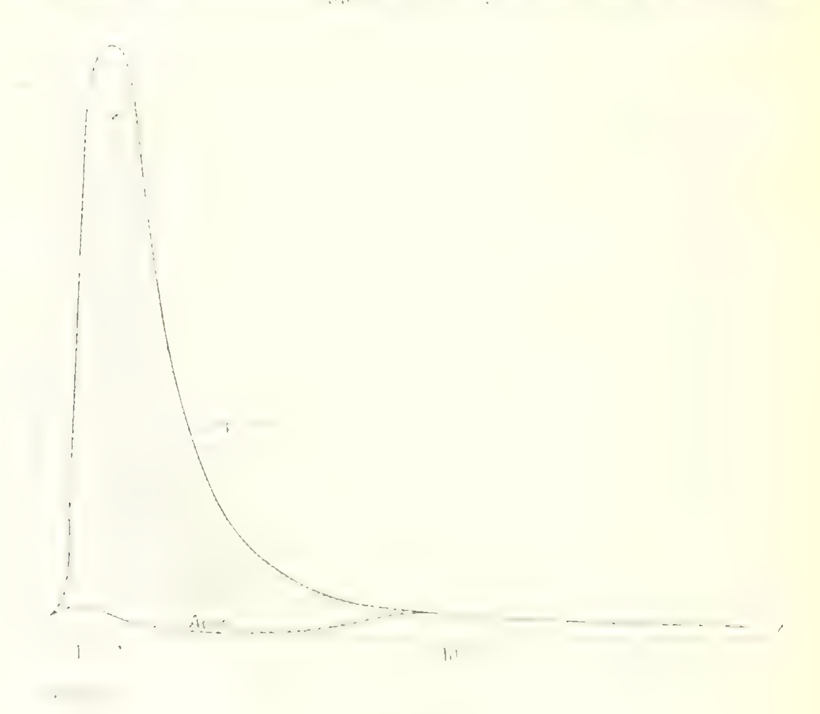


Fig. [illegible].

d'oxyde de cérium ; 2° de divers manchons à oxydes métalliques (1) et il a comparé ces émissions à celles du corps noir.

Pour étudier la répartition de l'énergie dans le spectre des manchons, on peut employer comme appareil dispersif un prisme de fluorine pour des longueurs d'onde inférieures à 8 μ ; pour de plus grandes longueurs d'onde, on utilise un prisme de sylvine. L'étude du

(1) Pour préparer un manchon d'oxyde, on plonge un tissu de gaze dans [illegible] dont on veut obtenir l'oxyde et l'on calcine. Pour [illegible] mélange d'oxydes, on se sert de même d'un mélange [illegible]

[illegible] dans ses diverses régions.

[illegible] Nous [illegible] par [illegible] absolus.

Emission du brûleur sans manchon. — Le spectre d'émission d'un bec Bunsen est sensiblement nul pour les radiations visibles. Il présente deux maxima très accusés correspondant aux bandes *d'absorption* [illegible] pour des longueurs d'onde [illegible]



Emission du brûleur avec manchon Auer. — On a dans ce cas une grande émission dans le spectre visible ; cette émission est peu inférieure à celle du corps noir dans les mêmes conditions de température. Dans l'infra-rouge, on trouve, très peu modifié, le spectre du brûleur, car le manchon Auer est très transparent pour l'infra-rouge moyen (courbe II).

Au-dessus [illegible] émet dans l'extrême infra-rouge. En faisant les différences des [illegible] du manchon Auer émettant seul.

[illegible] celle du corps noir ; cependant, on constate une émission beaucoup moindre dans le spectre visible (courbe III). La protubérance placée [illegible]

radiations propres de ce bruleur passant à travers les mailles du manchon. Tels sont les résultats des premières expériences de Rubens.

Dans une seconde série d'expériences, Rubens a démontré que le manchon Auer, à haute température, est sensiblement « noir » pour les radiations bleues et indigo, c'est-à-dire qu'il émet presque autant que le corps noir dans ces régions du spectre.

Il absorbe presque tout le bleu qu'on lui envoie et ne le renvoie point par diffusion. L'éclat du bleu du spectre du manchon Auer n'augmente que très peu si l'on éclaire vivement le manchon en projetant sur lui l'image d'un arc électrique.

Au contraire, dans le rouge spectral, l'éclat augmente ; le manchon renvoie donc le rouge que l'arc lui envoie, par conséquent son pouvoir absorbant est inférieur à 1, ce qui entraîne une diminution dans le pouvoir émissif. C'est en se basant sur la propriété du manchon Auer à l'égard des radiations bleues que Rubens a déterminé sa température. Si l'augmentation d'éclat du bleu était nulle, dans l'expérience que nous venons de décrire, le manchon serait tout à fait « noir » pour le bleu. En réalité, le pouvoir émissif du manchon est pour le bleu 0,86 du pouvoir émissif du corps noir. En partant de cette donnée on trouve la température du manchon Auer (1.800° absolus).

Dans une troisième série d'expériences, Rubens s'est proposé de comparer l'émission du bec Auer à celle du corps noir à 1.800° absolus.

Voici les résultats de son étude spectrobolométrique. e_0 désigne l'émission du corps noir et e_λ celle du bec Auer à la même température.

λ en microns	e_0 Corps noir	e_λ (Auer)	Rapport $\frac{e_\lambda}{e_0}$
[illegible] (indigo)	[illegible]	3,8	0,86
[illegible] (vert)	[illegible]	11,5	0,72
[illegible] (vert jaune)	[illegible]	[illegible]	0,49
[illegible] (rouge orangé)	[illegible]	[illegible]	0,24 (1)
[illegible] (extrême rouge)	[illegible]	[illegible]	0,062
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,018
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,009
2	[illegible]	[illegible]	0,007 (min.)
[illegible]	[illegible]	17	0,008
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,027
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,79
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,81

(1) Remarquer la grande diminution du pouvoir émissif, par rapport à celui du corps noir, lorsqu'on passe du bleu au rouge.

La figure 74 représente les variations de $\frac{e}{e_0}$ en fonction de [illegible]. La partie des grandes ordonnées correspondant à la grande dépense d'énergie (de 0,7 à 8 [illegible]) dans le cas du corps noir, est ici supprimée, et le rendement lumineux considérablement augmenté.



Rôle de la cérite. — Rubens [illegible] explique [illegible] le rôle des deux oxydes, oxyde de thorium (thorine) et oxyde de cérium (cérite) dans le rayonnement du manchon Auer. Prenons des manchons de dimensions identiques et plaçons-les successivement dans un même brûleur consommant [illegible] litres de gaz à l'heure, les intensités photométriques obtenues sont les suivantes :

Manchon de thorine (ThO)	[illegible] bougie
Manchon de cérite (CeO)	[illegible] bougies
Manchon Auer	[illegible] bougies

Il s'agit d'expliquer ce [illegible]

1° La thorine pure a haute température [illegible] *transparente pour toutes les radiations* sauf pour l'extrême infra-rouge au delà de 10 [illegible] ; elle n'émet donc que des radiations infra-rouges de grandes longueurs d'onde. Dans cette région son pouvoir émissif est presque égal à celui du corps noir dans les mêmes conditions : et d'ailleurs ce pouvoir émissif est fort petit.

Le manchon de thorine prend donc une température très élevée (1.900° absolus), mais il ne peut servir à l'éclairage.

2° La cérite est un corps [illegible] et ses propriétés absorbantes varient avec la température. A une température peu élevée, un manchon de cérite pure donne une lumière verdâtre ; en élevant progressivement sa température, on le voit s'assombrir ; puis, à très haute température, il prend un vif éclat. Le pouvoir émissif de la cérite est très notable ; un manchon de cérite mis dans le brûleur prend une température relativement basse (1.350° absolus).

Rubens a étudié l'émission de la cérite : elle est toujours inférieure

à celle du corps noir, dans les mêmes conditions, mais le rapport des pouvoirs émissifs n'est pas constant pour toutes les radiations.

Le tableau suivant permet de se rendre compte des variations de ce rapport.

e et e' sont les pouvoirs émissifs de la cérite et du corps noir à la même température : 1 350° absolus.

	e	e'	$\frac{e'}{e}$
Spectre visible	Émissions égales		1
0 μ,7 (rouge extrême) . .	[illegible]	[illegible]	0,93
1 μ	121	42,7	0,35
2 μ	880	200	0,22
3 μ	736	140	0,18
6 μ	165	25,7	0,16
10 μ	33,5	28	0,84
Au delà de 10 μ . . .	Émissions égales		1

Le manchon de cérite a donc une émission totale bien supérieure à celle du manchon Auer. Il émet presque autant que le corps noir dans les spectres visible et infra-rouge extrême et environ cinq fois moins que le corps noir dans l'infra-rouge moyen.

La cérite est donc tout-à-fait *opaque pour les radiations visibles* et pour les radiations de très grandes longueurs d'onde ; elle est très *notablement transparente pour l'infra-rouge moyen*.

Prenons un manchon de thorine pure à laquelle nous avons ajouté une trace de cérite ; la cérite étant tout-à-fait opaque pour les radiations visibles, le manchon devient opaque pour ces radiations, surtout pour le bleu. Le mélange possède donc un grand pouvoir émissif dans le spectre visible : de plus, il reste transparent pour l'infra-rouge moyen puisqu'on a mis peu de cérite et que celle-ci est notablement transparente pour ces radiations. Si l'on augmente la proportion de cérite dans le mélange, l'opacité, totale pour le bleu, augmente pour le rouge *et l'infra-rouge*.

L'émission totale augmente donc et la température du manchon baisse, et le rendement lumineux diminue. Il y a donc un optimum dans la proportion de cérite à introduire dans le mélange. Cet optimum est atteint pour la dose de 1 o/o environ.

Remarquons que la cérite n'est pas une substance parfaite pour le but que l'on se propose. Le rendement lumineux serait fort augmenté

si l'on pouvait trouver un corps à émission plus heureusement sélective que l'oxyde, présentant un maximum d'absorption vers le milieu du spectre visible et très transparent dans l'infra-rouge. Avec un tel support de l'[illegible], un tel corps aurait un rendement lumineux triple de celui de la substance Auer.

CHAPITRE VI

PRESSION DE RADIATION

I. — LOI DE MAXWELL

Maxwell, en 1874, a démontré que si la lumière est formée d'ondes électromagnétiques transversales, elle doit exercer une pression sur toute surface noire sur laquelle elle tombe normalement. Cette pression est égale, par centimètre carré, à l'énergie contenue dans un centimètre cube du faisceau.

Elle est égale au quotient de l'intensité du faisceau (énergie transportée par centimètre carré et par seconde) par la longueur $V = 3 \times 10^{10}$ cm que la lumière parcourt en une seconde.

Si le faisceau tombe sur un corps réfléchissant, la pression subie par ce corps est deux fois plus grande que si le corps était noir.

Idée de la théorie de Maxwell. — Dans un champ électrostatique, en tout point du milieu, un élément plan normal à la ligne de force subit une tension, un élément plan contenant la ligne de force subit une compression (On dit quelquefois : les tubes de force sont comme des tiges tendues se repoussant d'ailleurs les unes les autres). Ces tensions et ces compressions sont proportionnelles au carré du champ électrostatique.

Il en est exactement de même dans un champ magnétique.

Si le champ électrique et le champ magnétique coexistent, les deux sortes de tensions et de pressions coexistent et se composent.

Considérons maintenant un faisceau lumineux polarisé, parallèle, se propageant dans la direction Ox ; soit Oz la direction des vibrations de Fresnel ; dans le plan d'onde (yOz, perpendiculaire à Ox) existent un champ électrique et un champ magnétique alternatifs, de même fréquence, le premier parallèle à Oz, le second parallèle au troisième axe Oy, perpendiculaire à Ox et Oz. Considérons un élément du plan des zx ; il est parallèle au champ électrique, et subit ainsi une pression ; il est en même temps normal au champ magnétique, et subit

ainsi une tension. Les deux effets s'entre-détruisent exactement. Il en est de même pour tout élément plan passant par Oz, direction de propagation.

Mais il n'en est plus de même pour les autres orientations de l'élément. Considérons un élément parallèle au plan d'onde, c'est-à-dire parallèle à la fois au champ électrique et au champ magnétique ; il est soumis aux deux pressions électrique et magnétique, toutes deux dirigées suivant Oz, et qui s'ajoutent.

Toute surface non normale à l'onde subit de la part du faisceau une pression. En outre, si cette surface, au lieu d'arrêter le faisceau comme le fait un corps noir, le réfléchit, elle subit de la part du faisceau réfléchi une pression égale en grandeur et en signe à celle que le faisceau incident exerce.

Tout se passe comme si la surface était bombardée par des particules douées d'une certaine quantité de mouvement.

Tout corps qui est frappé par un faisceau de radiations est comme *poussé* par lui. Tout corps qui émet un faisceau de radiations *recule*, repoussé par le faisceau qu'il émet.

Dans les formules de la mécanique on doit donc faire intervenir, à côté de la quantité de mouvement des corps matériels, la quantité de mouvement transportée par les faisceaux lumineux qui s'en échappent ou qui les frappent.

Ainsi, le théorème sur le mouvement du centre de gravité d'un système se trouve modifié.

II. — DÉMONSTRATION DE BARTOLI

Bartoli a rattaché la loi sur la pression de radiation aux principes de la thermodynamique et à la loi de Stefan sur l'émission du corps noir.

Considérons un corps de pompe, vide d'air, maintenu à la température T par une source extérieure, et fermé par un piston parfaitement mobile. Le rayonnement qui s'établit dans cet espace clos est celui du corps noir ; l'énergie interne totale U est proportionnelle à T^4 en vertu de la loi de Stefan et aussi au volume v :

$$U = KvT^4 \qquad K, \text{ constante}$$

$$dU = 4KvT^3\,dT + KT^4\,dv$$

Soulevons le piston : le volume s'accroît de dv, la source cède au corps de pompe la quantité de chaleur dq. L'énergie interne varie de

$$dU = E\,dq - p\,dv$$

p étant la pression exercée sur le piston par le rayonnement qui s'est établi à la température T.

On tire de là dq, et l'on écrit que $\frac{dq}{T}$ est une différentielle totale exacte.

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[KT^3 + \frac{p}{T}\right] = \frac{\partial}{\partial v}\, 4KT^2 v$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right) = KT^2$$

p ne dépendant pas de v, l'intégrale de cette équation est :

$$p = \frac{K}{3} T^4.$$

Or $U = KvT^4$; donc $p = \frac{U}{3v}$.

Telle est la pression de radiation dans ce cas, où les ondes ont toutes les directions possibles à l'intérieur du corps de pompe.

Pour passer de ce cas à celui des ondes planes, faisons appel à la théorie de l'émission, puisqu'ici elle conduit aux mêmes résultats que la théorie électromagnétique. Les projectiles lumineux qui, dans le corps de pompe que nous venons d'envisager, s'entrecroisent dans toutes les directions sont comparables aux molécules de la théorie cinétique des gaz. Leur viriel est $\frac{3}{2} pv$. Dans le cas des ondes planes, ces projectiles ont tous des vitesses parallèles; leur viriel est $\frac{1}{2} pv$. La pression de radiation, à énergie égale, est donc trois fois plus forte dans le cas des ondes planes que dans le cas de l'espace clos où s'établit le rayonnement noir. Elle a pour valeur $p = \frac{U}{v}$; c'est la formule de Maxwell.

(Voir Poincaré, *Leçons sur les hypothèses cosmogoniques*, 1911.)

III. — VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA LOI DE MAXWELL-BARTOLI

La lumière reçoit de sa source une certaine *quantité de mouvement*; elle la transporte à travers l'éther, elle la livre au corps qu'elle frappe (Poynting).

Les forces ainsi développées, nommées forces de Maxwell-Bartoli, sont très petites. La pleine lumière du Soleil exerce une pression de

$6 \cdot 10^{-5}$ dynes par centimètre carré, ce qui équivaut à une pression de 6 grammes-poids par hectare.

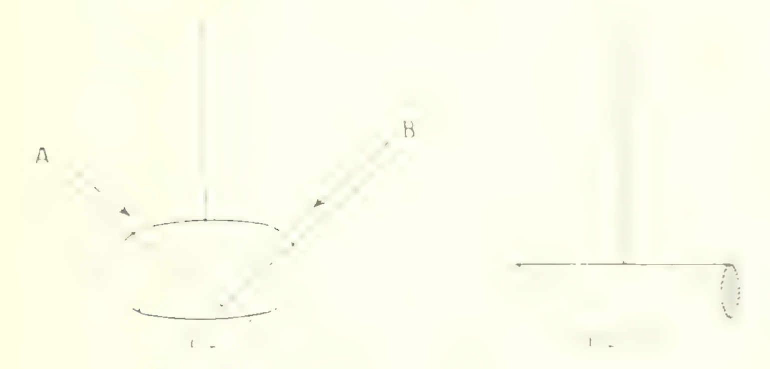
De nombreux physiciens ont cependant mesuré cette pression ; ils ont donné de la formule de Maxwell une très bonne vérification.

Lebedew s'est servi, pour cette mesure, d'un radiomètre dans lequel il avait fait le vide absolu, pour supprimer les forces radiométriques.

Nichols opérait dans l'air à une pression de 1 ou 2 centimètres de mercure ; à cette pression, il n'y a pas de phénomènes radiométriques.

Les plus belles expériences sont celles de Poynting. Sur une surface noircie qui peut seulement glisser dans son plan tombe un faisceau incident oblique. Sa quantité de mouvement a deux composantes : l'une tangentielle, l'autre normale. La composante tangentielle produit le glissement de la plaque.

Si la surface est argentée, aucune action ne se produit, car le fais-



ceau incident et le faisceau réfléchi lui donnent des quantités de mouvement égales et contraires.

Si le faisceau incident tombe sur une plaque noircie mobile autour d'un fil de quartz, la composante tangentielle de sa quantité de mouvement provoque la rotation de la plaque. La plaque tourne dans un sens ou dans l'autre suivant que le faisceau arrive dans la direction A ou dans la direction B (fig. 75).

Dans une autre expérience (fig. 76), l'appareil employé se compose de deux disques verticaux parallèles réunis par un fil horizontal et suspendus à un fil de quartz. La pression est de 1 centimètre de mercure. Sur l'un des disques, noirci, on fait arriver un faisceau à 45°. L'appareil tourne ; on peut mesurer la torsion.

D'autres dispositifs ont encore été employés. Deux petits prismes (fig. 77) montés sur un équipage sont mobiles autour d'un fil de torsion en quartz C. Le faisceau lumineux A est deux fois réfléchi en pas-

sant dans le système. Sous l'action du couple exercé, ce système tourne autour du fil de quartz, comme tournerait un tuyau deux fois coudé, mobile autour d'un axe perpendiculaire à son plan, dans lequel on ferait arriver un courant d'air. D'où le nom de « courant de quantité de mouvement » donné au faisceau lumineux par Poynting.

Dans une autre expérience (fig. 78) le faisceau tombe sur un prisme, s'y réfléchit totalement deux fois et en sort parallèlement à lui-même.

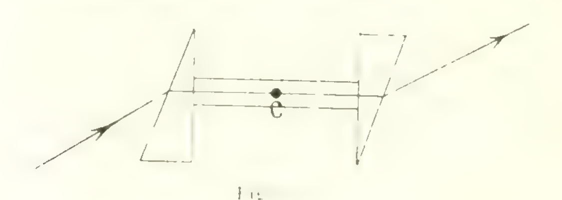


Fig. 78.

Le prisme tourne autour d'un fil de quartz. Le courant de quantité de mouvement ne peut sortir parallèlement à lui-même que si on lui ajoute un couple ; le système suspendu applique ce couple à la lumière ; la lumière produit sur le système un couple égal et contraire.

Poynting a montré aussi qu'une surface émissive est repoussée par la radiation qu'elle émet.

Pression de radiation solaire. — Sur la face de la Terre entière,



Fig. 79.

la lumière solaire exerce une force de 70.000 tonnes-poids, très petite relativement à la force de gravitation (3×10^{18} tonnes).

Pour des corps de plus en plus petits, l'influence de la pression de radiation devient plus grande.

Pour un corpuscule de même densité que la Terre (5,55) et dont le diamètre est 3×10^{-5} cm, ou 0μ,3, la gravitation et la pression de radiation s'équilibrent.

Les corpuscules dont le diamètre est inférieur à 0μ,15 sont donc *repoussés par le Soleil* (1). Ceux dont le diamètre est plus grand que 0μ,15 sont attirés, mais le mouvement de la particule est dérangé par la pression de radiation. Ainsi, une particule de 1 cm de diamètre, placée sur un orbite identique à celui de la Terre, fera une révolution complète en un an et trente-six minutes. L'orbite décrit est spiralé ; finalement, la particule tombe sur le Soleil.

La pression de radiation joue un grand rôle dans l'hypothèse cosmogonique d'Arrhénius. Elle explique par exemple les lois du déplacement des comètes ; la tête des comètes, formée de corpuscules assez gros, est attirée par le Soleil, mais la pression de radiation suffit pour que l'orbite suivie ne soit pas celui que l'on calcule d'après la loi de Newton. La queue des comètes, formée de grains excessivement petits, est repoussée par le Soleil ; elle est dispersée en plusieurs queues inégalement repoussées suivant la grosseur des grains.

(1) La répulsion due à la lumière solaire peut devenir beaucoup plus grande que l'attraction newtonienne. Mais si le diamètre de la particule solide devient extrêmement petit devant les longueurs d'onde de la radiation, les raisonnements précédents ne s'appliquent plus ; l'attraction newtonienne redevient la plus forte.

CHAPITRE VII

RELATIONS ENTRE L'ÉMISSION, L'ABSORPTION ET LA DISPERSION

L'émission et l'absorption, dont les relations sont exprimées par la loi de Kirchhoff, sont en outre étroitement liées à la dispersion. L'indice de réfraction d'un corps pour une radiation monochromatique de longueur d'onde λ est fonction de λ. En général, il décroît d'une façon continue quand λ augmente. Mais, au voisinage d'une bande d'absorption, la dispersion est fortement perturbée : « l'absorption règle la dispersion ».

C'est le problème des relations de la matière et de l'éther qui se pose. Cauchy, Briot, Wullner, Ketteler, Helmholtz et beaucoup d'autres savants en ont abordé l'étude.

Supposons l'incidence normale ; soit λ la longueur d'onde dans l'air du faisceau monochromatique. Dans le milieu absorbant, la vitesse de propagation V et la longueur d'onde [illegible] ne sont pas les mêmes que dans l'air. L'indice [illegible]

Dans le milieu considéré, l'amplitude de la vibration décroît avec la profondeur suivant la loi exponentielle ; si cette amplitude est représentée par 1 à l'entrée, elle est [illegible] à la profondeur 1, et à la profondeur x elle est égale à

[illegible]

Le coefficient κ caractérise l'absorption pour la radiation λ ; il est nul si la substance est parfaitement transparente.

Formule d'Helmholtz-Ketteler. — Soit une substance présentant plusieurs bandes d'absorption. Chacune d'elles est caractérisée par trois constantes [illegible] pour la [illegible] bande, etc. [illegible] est la longueur d'onde du centre de la k^e bande ; a_k est sa largeur et b_k est [illegible] perturbation de l'indice.

Posons :

$$[illegible] = \frac{b_k \lambda^2}{[illegible]} .$$

[illegible]

[illegible]

[illegible] sont extrêmement fines : [illegible] sont très petits. [illegible] pour toutes les valeurs de λ excepté pour les valeurs $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_k \ldots$

[illegible]

$$[illegible] \qquad (1)$$

[illegible] vers une limite $\sqrt{K}$ [illegible] spécifique, en unités électrostatiques (Théorie de Maxwell) :

$$[illegible]$$

La formule [illegible], qui est très célèbre :

$$[illegible]$$

[illegible] *ultra-violet* : $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots$ sont tous petits devant les λ du spectre visible.

$$[illegible]$$

La formule (1) prend alors la forme suivante, proposée par Cauchy :

$$[illegible]$$

[illegible] premiers termes.

[illegible] et situées dans l'infra-rouge [illegible] spectre visible

$$[illegible]$$

et la formule (1) devient :

$$[illegible]$$

[illegible] ultra-violet d'une part, dans l'infra-rouge d'autre part, on peut, dans le spectre visible, se servir de la formule :

$$n^2 = A - \frac{B}{\lambda^2} - B'\lambda^2 - \frac{C}{\lambda^4} - C'\lambda^4.$$

Conséquences de la formule d'Helmholtz-Ketteler. — D'après la formule (1), l'indice doit passer de $-\infty$ à $+\infty$ quand λ franchit l'une des valeurs $\lambda_1, \lambda_2 ...$

Effectivement, on constate une chute très rapide de la valeur de l'indice au voisinage d'une raie d'absorption ; l'indice peut devenir très inférieur à l'unité ; dans la bande d'absorption, il se relève extrêmement vite ; aussitôt après, il a une valeur relativement très grande (fig. 79), puis il décroît (Règle de Kundt).

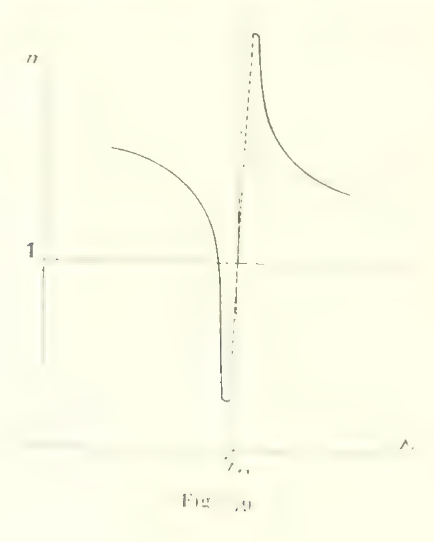


Fig. 79.

Premier exemple. — *Quartz.* — Le quartz présente, pour le rayon ordinaire, des bandes d'absorption très étroites et son indice est très bien relié à la longueur d'onde par la formule de Ketteler.

Voici les longueurs d'onde de ces bandes d'absorption jusqu'à 21μ.

$$\lambda_1 = 0\mu{,}10, \quad \lambda_2 = 8\mu{,}50, \quad \lambda_3 = 9\mu{,}02, \quad \lambda_4 = 20\mu{,}75$$

La figure 80 représente les variations de l'indice, en fonction des logarithmes vulgaires de la longueur d'onde. Au voisinage de la bande d'absorption $\lambda_2 = 8\mu{,}50$, n décroît très rapidement. Ainsi, pour $\lambda = 7\mu{,}24$, $n = 1$; pour $\lambda = 8\mu{,}05$, $n = 0{,}366$; pour cette radiation, la lumière se propage donc trois fois plus vite dans le quartz que dans le vide. Pour les longueurs d'onde supérieures à $20\mu{,}75$, l'indice tend asymptotiquement vers la valeur 2,12 dont le carré est précisément égal

au pouvoir inducteur spécifique du quartz. On voit donc que les bandes d'absorption produisent une perturbation dans la dispersion ; on peut multiplier les exemples de ce fait.

Expériences de Becquerel — Becquerel a étudié la dispersion de la flamme du sodium au voisinage des raies D_1 et D_2 (raies d'émission, donc raies d'absorption).

Pour réaliser l'expérience, on se sert de la méthode des *prismes croisés*.

On dispose dans un brûleur Bunsen une petite nacelle en platine formant gouttière et l'on y dépose du sel marin. La flamme se divise en deux langues prismatiques ayant l'une arête en haut. En arrière de la flamme on dispose un réseau assez dispersif pour séparer nettement les raies D_1 et D_2. Le réseau produit une dispersion des rayons incidents dans le sens horizontal et proportionnelle à λ ; les flammes

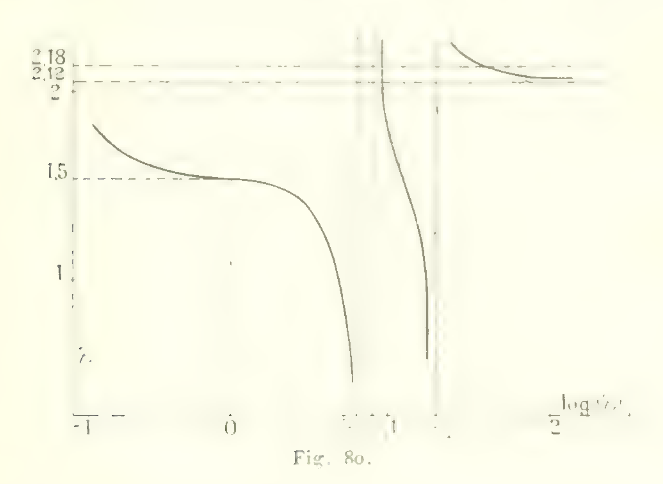


Fig. 80.

produisent d'autre part une dispersion dans le sens vertical et proportionnelle à $n - 1$. En effet, la déviation dans le cas des prismes d'angle A très petit est $(n - 1)A$.

Le phénomène observé représente donc précisément la courbe de dispersion, qui a la forme indiquée ci-dessous (fig. 81).

Ce phénomène a reçu le nom impropre de dispersion anomale. Tous les corps, en effet, le présentent.

Autre exemple. — *Iode.* — (Premier cas observé de dispersion anomale). La vapeur d'iode ne laisse passer que les radiations rouges et indigo, elle absorbe les autres. Elle présente une forte bande

d'absorption dans le jaune et le vert. La vapeur d'iode réfracte plus fortement le rouge que l'indigo. Ainsi, les indices mesurés à 700° sont pour le rouge 1,020 et pour le violet-indigo 1,019.

Autres exemples. — Les métaux ne se laissent traverser par la lumière que sous de très faibles épaisseurs. On peut, à l'aide de prismes

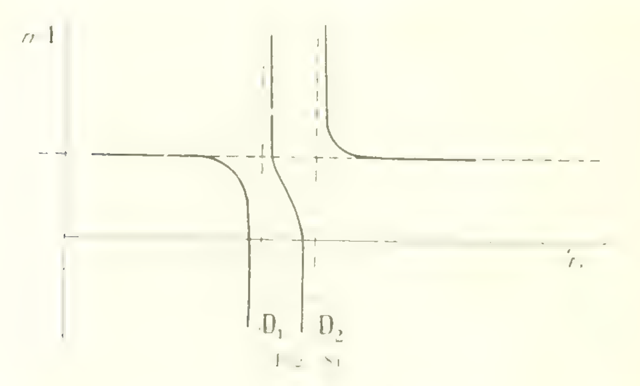


Fig. 81.

métalliques très minces et d'angles très petits, mesurer les indices de réfraction de l'or, du platine, de l'argent, etc. Tous les métaux présentent la dispersion anomale et possèdent des indices inférieurs à 1. Ainsi, l'argent possède pour le jaune un indice égal à 0,18. Celui du sodium est inférieur à 0,04 et l'on suppose qu'il est voisin de 0,005.


Fig. 82. Fig. 83.

Les expériences les plus curieuses relatives à la dispersion anomale ont été effectuées sur les substances à reflets mordorés (c'est-à-dire présentant la réflexion métallique pour certaines radiations), comme la fuchsine, le permanganate de potassium, etc., et leurs solutions. Ainsi, la fuchsine réfléchit totalement le vert et le spectre de sa solution alcoolique présente une large bande d'absorption dans le vert. La solu-

tion de fuschine possède une très forte dispersion anomale comme l'indique la figure [illegible]. RV représente l'étendue du spectre, donné par le même prisme, plein d'eau pure. On a pu mesurer les indices de la fuschine solide. Pour ce corps, à cause de la largeur de la bande d'absorption, la courbe [illegible] (fig. [illegible]) n'a pas d'asymptotes verticales. Le permanganate de potassium présente quatre bandes d'absorption au voisinage du vert ; chacune de ces bandes produit une dispersion anomale représentée par une courbe analogue à celle de la dispersion de la fuschine.

Remarque importante. — Soit une substance qui, pour la radiation R_1, de longueur d'onde λ_1, présente une fine raie d'absorption. Construisons avec cette substance un prisme d'angle faible sur lequel nous envoyons un faisceau parallèle de lumière blanche. Le faisceau émergent F' est *peu dévié* et *peu dispersé*.

Il manque dans ce faisceau F' : 1° la radiation R_1, qui est absorbée ; 2° les radiations R voisines de R_1, de longueur d'onde un peu plus grande ou un peu plus petite que λ_1. En effet, la substance a pour ces radiations un indice très différent de l'indice normal ; le prisme réfracte donc beaucoup plus fortement ces radiations que les autres ; il les renvoie dans des directions très obliques, et elles manquent par suite dans le faisceau transmis F'.

Ces radiations R peuvent être observées facilement ; il semble qu'elles émanent du prisme ; en réalité le prisme ne les *émet* pas, il les *réfracte* très fortement.

La longueur d'onde de ces radiations R n'est pas exactement égale à λ_1, comme le montrent des mesures très soignées.

Cette remarque a une grande importance pour la théorie du Soleil.

Elle permet d'expliquer aussi l'élargissement parfois considérable des raies noires dans l'expérience classique du renversement des raies.

CHAPITRE VIII

LUMINESCENCE

La règle qualitative de Kirchhoff s'applique encore aux phénomènes de fluorescence, phosphorescence et autres cas d'émission non purement thermique, mais la loi quantitative $\frac{e}{a} = e_0$ ne s'applique plus. L'énergie rayonnée provient d'une source étrangère au corps. On dit qu'il y a luminescence.

A la température considérée, pour une longueur d'onde donnée, e peut être bien plus grand que e_0. Ainsi, le ver luisant émet dans le milieu du spectre visible plus que le corps noir à 1.000°.

Beaucoup de substances, quand elles sont éclairées ou excitées par certaines causes, émettent une très vive lumière ; le phénomène s'appelle phosphorescence quand l'émission persiste plus ou moins longtemps après que l'excitation a cessé ; c'est le cas du sulfure de calcium impur qui brille dans l'obscurité après avoir été éclairé. Il s'appelle fluorescence quand l'émission disparaît dès que la lumière excitatrice cesse.

Le verre d'urane, la fluorescéine, l'esculine, le sulfate de quinine, diverses poudres, en particulier des sulfures sont fluorescents dans diverses parties du spectre. Le verre d'urane, par exemple, absorbe les rayons bleus, violets et ultra-violets et les transforme en rayons verts. On s'en sert pour déceler l'existence des rayons ultra-violets.

Nous avons déjà décrit une expérience de Burke montrant que le verre d'urane, quand il est luminescent, absorbe les radiations qu'il est capable d'émettre.

Dans bien des cas, on s'est demandé si la règle qualitative de Kirchhoff était vérifiée. Les bandes d'absorption et d'émission des corps fluorescents sont en général larges et diffuses et l'on ne peut comparer les deux spectres, dont les aspects peuvent être très différents.

Mais à de basses températures (comme celles de l'air ou de l'hydrogène liquides) les bandes se résolvent en lignes fines, les expériences sont beaucoup plus faciles ; on constate alors une coïncidence parfaite

des spectres de phosphorescence et d'absorption. La règle de Kirchhoff est vérifiée (E. Becquerel).

C'est la surface du corps qui émet le plus pendant la fluorescence. En effet, les radiations excitatrices sont absorbées, et les radiations venant des couches profondes sont absorbées par les couches superficielles. D'où le nom de « diffusion épipolique » donné autrefois à la fluorescence.

Loi de Stokes. — Éclairons une substance luminescente par un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ. La lumière émise est en général complexe ; les radiations qui la constituent ont très souvent une longueur d'onde supérieure à λ.

La vérification de cette loi (loi de Stokes) se fait généralement au moyen du dispositif classique des prismes croisés. On sait en quoi consiste ce dispositif.

La lumière blanche émise par une source traverse successivement deux prismes ; le premier, dont l'arête est verticale, donnerait, s'il était seul, un

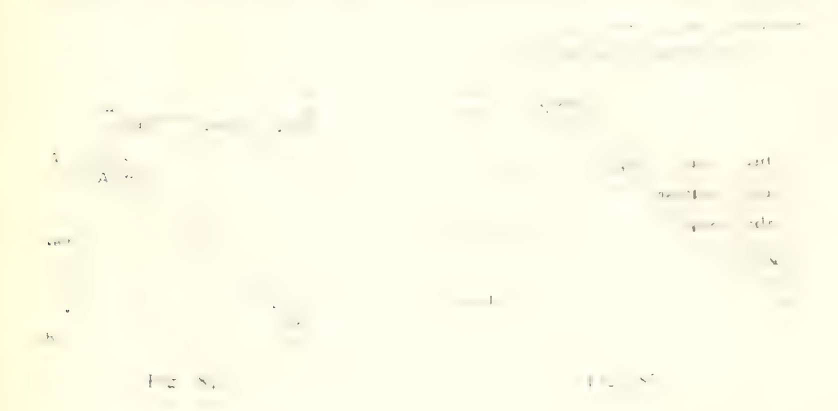


Fig. 84. Fig. 85.

spectre étalé horizontalement AB. Le second, dont l'arête est horizontale, un spectre étalé verticalement AB'. On obtient un spectre résultant A_1B_1 (fig. 84).

Mettons seulement sur le trajet de la lumière le premier prisme, de sorte qu'un spectre étalé horizontalement vienne se former sur une substance phosphorescente, et examinons ce spectre à travers un deuxième prisme à arête horizontale (fig. 85).

La substance phosphorescente émet, dans la région de l'ultra-violet, des rayons verts, bleus, violets et ultra-violets ; dans la région du violet, des rayons verts, bleus et violets. Dans le reste du spectre l'émission n'est pas changée. L'œil voit un spectre déformé seulement dans la région du violet et de l'ultra-violet.

La loi de Stokes n'est pas toujours vérifiée ; il y a des cas où la longueur d'onde des [illegible] est plus petite que celle des radiations [illegible].

Causes d'excitation. — La lumière, surtout les rayons violets et ultra-violets de la lampe à mercure, les radiations de la flamme de [illegible], celles des étincelles éclatant entre des baguettes d'aluminium, sont les principales causes d'excitation de la fluorescence.

La fluorescence se produit encore sous l'action des rayons X, des rayons canaux, des rayons cathodiques et des rayons α du radium.

La substance fluorescente se fatigue plus ou moins vite ; la fatigue est plus ou moins rapide suivant la cause excitatrice. Elle ne se produit guère sous l'action des rayons cathodiques, très pénétrants ; elle est au contraire rapide avec les rayons canaux, matériels et lents.

Influence de la température. — En général, la phosphorescence est bien plus vive aux températures très basses qu'à la température ordinaire. Il en est ainsi, par exemple, pour la paraffine, le caoutchouc, l'alcool et la gélatine non colorés, etc.

La chaleur renforce momentanément la phosphorescence, mais l'épuise vite : un faisceau infra-rouge tombant sur une substance phosphorescente en avive l'éclat pour quelques instants (1).

Le platinocyanure d'ammonium est phosphorescent dans l'air liquide. Si on renverse l'air liquide, les cristaux se réchauffent et brillent « comme des lampes ».

Classification des substances phosphorescentes et fluorescentes. — Certains corps, comme les sels d'uranyle, sont phosphorescents à l'état pur ; d'autres le sont à l'état de mélanges ou de solutions solides. Une trace de 10^{-15} gramme de fluorescéine dans 1 gramme d'eau suffit pour donner une solution fluorescente.

Urbain a fait de belles expériences sur les solutions solides. Il a préparé de la chaux excessivement pure, en faisant subir à l'azotate de calcium des cristallisations successives dans l'acide azotique pendant trois mois, et en calcinant cet azotate. La chaux finit par n'être plus phosphorescente ; elle joue dans la phosphorescence le rôle de support. Il y a d'autres supports plus ou moins bons ; les meilleurs semblent être les substances diélectriques et paramagnétiques non colorées.

[illegible] — On peut faire un mélange intime de chaux et

(1) L'influence de la chaleur sur la phosphorescence permet d'étudier le [illegible]

de certains oxydes en évaporant, puis en calcinant le mélange des azotates. Si l'on ajoute à la chaux des quantités croissantes d'oxyde, on reconnaît que, pour une certaine proportion, la phosphorescence est maximum.

Si l'oxyde ajouté est de l'oxyde de manganèse, le maximum de phosphorescence a lieu pour le mélange qui se compose de 0,5 0/0 d'oxyde de manganèse pour [illegible] de chaux.

Pour les terres rares, la proportion correspondant à ce maximum est de 1 0/0 environ; pour l'alumine et l'oxyde de chrome (rubis) elle est de 1 pour 1000. Les terres rares, interposées dans la chaux, donnent des spectres de phosphorescence cathodique riches et variés. L'étude de ces spectres constitue une méthode d'analyse qui a amené la découverte de nouveaux métaux (Urbain).

L'addition d'une substance fusible permet d'obtenir un corps homogène et augmente la phosphorescence.

FLUORESCENCE DES VAPEURS
PHÉNOMÈNES DE RÉSONANCE OPTIQUE

De récentes expériences, dues principalement à Wood, ont mis en évidence les phénomènes de résonance optique dans la fluorescence des vapeurs. L'attention [illegible] sur ce sujet qui est d'un haut intérêt [illegible] la propagation de la lumière dans les milieux matériels.

La vapeur de sodium a été étudiée à ce point de vue par Wood, puis par Dunoyer ; la vapeur d'iode, la vapeur de mercure, par Wood. La vapeur de sodium pure, éclairée par de la lumière blanche est fluorescente ; la lumière qu'elle émet, examinée au spectroscope, ne montre que la double raie D. Eclairée par la lumière du sodium, la même vapeur émet avec une grande intensité la double raie D. La lumière émise ainsi est partiellement polarisée. La vapeur de sodium impure obtenue en chauffant dans le vide le sodium du commerce donne, dans les mêmes conditions, en plus de la raie D, un spectre cannelé dans le vert.

La vapeur d'iode présente aussi les phénomènes de résonance optique.

On fait un vide tout à fait rigoureux dans un ballon, où on introduit quelques cristaux d'iode. Si on éclaire le ballon par de la lumière blanche, la lumière émise par fluorescence est vert jaunâtre. Si on l'éclaire par la raie verte de l'arc au mercure, une belle fluorescence

jaune rougeâtre se produit. La lumière émise, examinée au spectroscope, donne, non l'immense quantité de lignes du spectre de l'iode, mais une série de raies isolées, de fréquences à peu près équidistantes, parmi lesquelles se trouve *la raie verte du mercure* et plusieurs autres raies de longueurs d'onde plus grandes ou plus petites.

Si l'on éclaire la vapeur d'iode par les deux raies jaunes du mercure, le même phénomène de résonance se produit, les deux raies jaunes apparaissent dans la lumière émise.

L'introduction d'un gaz fait cesser la fluorescence. Seul, l'hélium peut être introduit en quantité notable sans faire baisser beaucoup la fluorescence ; mais alors, le spectre de bandes apparaît.

La vapeur de mercure présente pour la raie ultra-violette $\lambda = 0\,\mu\,2356$ une remarquable résonance optique.

Une goutte de mercure est introduite dans un ballon de quartz rigoureusement vide ; à la température ordinaire, il se produit assez de vapeur de mercure pour que l'expérience soit très nette. On opère par photographie.

On envoie dans le ballon un faisceau convergent de longueur d'onde $0\,\mu\,2356$ (l'air ne doit renfermer aucune trace de vapeur de mercure, car celle-ci absorbe très énergiquement la raie en question). La partie du ballon qui est traversée par ce faisceau émet cette même radiation : mais la radiation émise est bien plus rigoureusement monochromatique que la radiation excitatrice ; la raie spectrale est bien plus fine.

CHAPITRE IX

PHÉNOMÈNE DE ZEEMANN

Un champ magnétique n'a aucune action sur un faisceau lumineux se propageant dans le vide. Au contraire, si le champ magnétique agit sur la *source* des radiations, l'émission est profondément changée. Voici comment on étudie ce phénomène, découvert par Zeemann.

La source lumineuse S est placée dans l'entrefer d'un électro-aimant dont les pièces polaires sont percées suivant leur axe. On peut ainsi examiner les radiations émises, soit perpendiculairement aux lignes de force, soit parallèlement à ces lignes (au travers du canal foré dans les pièces polaires).

1° **Observation faite parallèlement aux lignes de force.** On commence par examiner le spectre de la source S sans que l'électro-aimant soit excité. On choisit des raies bien fines et non renversées ; soit λ l'une de ces raies. On excite l'électro-aimant : *en général, la raie λ disparaît, et de part et d'autre de sa position apparaissent deux raies Δ et Γ symétriquement placées et également intenses. L'écart de ces deux raies nouvelles est proportionnel à l'intensité du champ.* — Tel est le phénomène que l'on observe en examinant la source parallèlement aux lignes de force à l'aide d'un appareil dispersif très puissant, comme un spectroscope à échelons, un réseau ou un interféromètre de Pérot et Fabry. Toutes les raies ne subissent pas ce dédoublement, et pour un même corps le dédoublement présenté par les diverses raies est très inégal. — Les raies D_1 et D_2 du sodium se dédoublent presque également. Pour un champ de 10.000 gauss, chacune d'elles donne un doublet dont l'écartement des composantes est environ la douzième partie de la distance primitive des deux raies D_1 et D_2.

Les deux raies Δ et Γ sont polarisées circulairement : l'une est formée de vibrations dextrorsum et l'autre de vibrations sinistrorsum. On s'en assure facilement en interposant sur le trajet du faisceau lumi-

neux une lame quart d'onde suivie d'un nicol ; quand la section principale du nicol fait avec l'axe du quart d'onde l'angle + 45°, on voit l'une des composantes du doublet, l'autre est éteinte ; si l'on tourne le nicol d'un angle droit, la première composante s'éteint, la deuxième apparaît. La polarisation circulaire des raies Δ et Γ est parfaite.

Par rapport à la raie primitive, l'une des composantes est déplacée vers le rouge, l'autre vers le violet.

Si l'on cherche dans quel *sens* tourne la lumière qui constitue cette dernière composante (dont la longueur d'onde est la plus petite) on trouve que dans l'immense majorité des cas ce *sens* est celui du courant magnétisant qui circule dans les bobines de l'électro-aimant.

Cas plus compliqués. — Les raies Δ et Γ peuvent, dans certains cas, avoir une structure plus ou moins compliquée. Autrement dit, il se forme non pas un doublet simple, mais deux groupes de raies symétriques l'un de l'autre par rapport à l'ancienne raie. Toutes ces raies sont polarisées circulairement, dans le sens dextrorsum pour l'un des groupes, dans le sens sinistrorsum pour l'autre.

2° Observation faite perpendiculairement aux lignes de force. — *Cas le plus simple : triplet normal.* — A la place de l'ancienne raie, on voit une raie A_2 polarisée rectilignement : ses vibrations (de Fresnel) sont parallèles aux lignes de force du champ (ou, si l'on veut, elle est polarisée dans un plan perpendiculaire aux lignes de force du champ).

De part et d'autre de cette raie A_2 on voit deux raies Δ′, Γ′ polarisées

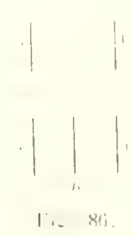


Fig. 86.

rectilignement ; leurs vibrations (de Fresnel) sont *perpendiculaires* aux lignes de force du champ (fig. 86).

Δ′ et Γ′ ont exactement les mêmes longueurs d'onde et les mêmes détails de structure que les raies Δ et Γ du doublet observées parallèlement aux lignes de force. Ce sont « les mêmes vibrations vues par la tranche ».

Le triplet normal n'est pas tout à fait symétrique : la raie qui est vers le rouge est un peu plus rapprochée de A_2, elle est aussi un peu plus forte que l'autre.

Cas plus compliqués. — Si les raies Δ et Γ sont simples, Δ' et Γ' le sont aussi ; mais si Δ et Γ sont triples, quadruples, etc., Δ' et Γ' ont la même structure.

En outre, au lieu de la raie centrale A_2, on peut avoir un groupe de raies, vibrant toutes parallèlement aux lignes de force. En général, ces raies forment un groupe étroit ; mais il peut arriver au contraire que ce groupe soit large et dépasse les raies des groupes Δ' et Γ'.

Mesures. — Dans le cas du doublet ou du triplet normal, soient λ_1 la longueur d'onde des raies Δ et Δ', λ_2 celle des raies Γ et Γ', posons $\delta = \lambda_1 - \lambda_2$.

L'écart δ est proportionnel au champ.

L'écart normal est celui des raies de l'hélium ; on a :

$$\frac{\delta}{H [illegible]} = [illegible]$$

δ est proportionnel au carré de la longueur d'onde.

Cotton et Weiss ont mesuré avec beaucoup de précision les valeurs de δ pour trois belles raies bleues du zinc ; ils ont trouvé :

$$\frac{\delta}{H [illegible]} = 1,875 \cdot 10^{[illegible]}$$

L'écart pour ces raies du zinc est juste le double de l'écart normal.

Application de la loi de Kirchhoff. Expériences de Cotton. — Cotton a montré que la loi de Kirchhoff s'applique au cas de l'émission dans un champ magnétique.

Première expérience. — Dans l'entrefer d'un électro-aimant à pièces percées on place une mince flamme pauvre en sodium (fig. 87); à l'un des bouts du canal qui traverse les pièces polaires est une large flamme A riche en sodium. L'œil est placé en O, à l'opposé de A ; il voit la flamme B se détacher, très sombre, sur le fond brillant de A : la flamme B, émissive pour les radiations D_1, D_2, arrête les mêmes radiations qui viennent de A. On excite l'électro-aimant : B semble s'éclairer brusquement. En effet, elle n'émet plus les radiations D_1, D_2 mais de nouvelles radiations Δ_1, Γ_1, Δ_2, Γ_2, soit un peu plus rouges soit un peu plus violettes que les anciennes. Donc elle n'absorbe plus les radiations D_1, D_2 venues de A ; et l'on voit la flamme A au travers de B.

Deuxième expérience. — On remplace la flamme A par une source de lumière blanche et l'on examine au spectroscope les raies D_1, D_2 *renversées* par la flamme B. On excite l'électro-aimant ; les raies noires se dédoublent : la flamme absorbe les nouvelles radiations Δ_1, Γ_1, Δ_2, Γ_2 qu'elle est capable d'émettre.

Troisième expérience. — Un faisceau de lumière blanche perpendiculaire aux lignes de force traverse une flamme (émettant une lumière

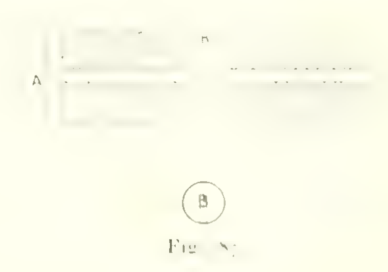


Fig. 87.

monochromatique), placée dans l'entrefer ; le faisceau est reçu sur un spectroscope ; on observe une raie renversée Λ. On place un polariseur avant la flamme et on excite l'électro-aimant :

1° Si la vibration incidente est parallèle aux lignes de force, la raie centrale Λ, du triplet apparaît renversée : la flamme est émissive pour cette lumière, dans l'état de polarisation de la lumière incidente, donc elle est absorbante ; les raies Δ' et Γ' n'apparaissent pas ; la flamme émet bien ces radiations Δ' et Γ', mais vibrant perpendiculairement aux lignes de force ; elle n'absorbe pas les radiations de même longueur d'onde vibrant autrement.

2° Si l'on fait tourner le polariseur d'un angle droit, les raies Δ' et Γ' apparaissent renversées ; l'explication est la même que ci-dessus.

HISTORIQUE ET THÉORIE ÉLÉMENTAIRE DU PHÉNOMÈNE DE ZEEMANN

En 1862, Faraday chercha à mettre en évidence une action du champ magnétique sur l'émission d'une source. Mais il ne put observer aucun effet, son spectroscope étant trop peu dispersif. Ce fut sa dernière expérience.

Zeeman, guidé par la théorie des électrons, fit sa découverte en 1896 ; Lorentz avait prévu par le calcul les principales particularités du phénomène.

Rappel de quelques formules d'électromagnétisme.

1° *Loi de Laplace.* — Soit i l'intensité d'un courant qui passe dans un fil ; tout élément δs de ce fil crée en un point quelconque P de l'espace un champ magnétique h (fig. 88).

Le champ h créé par δs est perpendiculaire au plan P, δs ; il est situé vers la gauche de l'observateur d'Ampère placé dans le courant (le courant lui entrant par les pieds et lui sortant par la tête) et regardant le point P.

L'intensité de ce champ est :

$$h = \frac{i\,\delta s}{r^2} \sin \alpha$$

r étant la distance du milieu de l'élément au point P, et α l'angle de r et de δs.

2° Un fil parcouru par un courant et placé dans un champ magnétique est soumis à une force.

Soit δs un élément du fil (fig. 89) ; soit H le champ magnétique à l'endroit où est cet élément ; soit α l'angle de δs et de H.

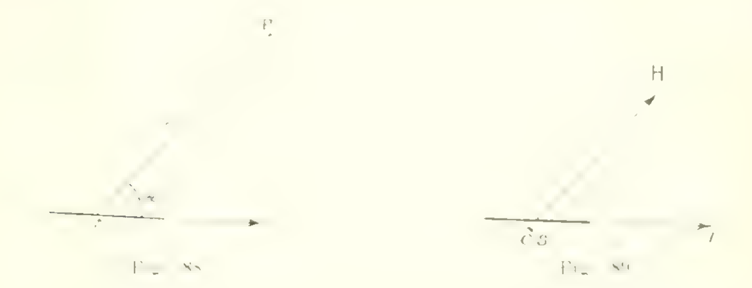


Fig. 88. Fig. 89.

La force f appliquée à l'élément est perpendiculaire au plan H, δs ; elle est dirigée vers la gauche de l'observateur d'Ampère placé dans le fil (le courant lui entrant par les pieds et lui sortant par la tête) et regardant dans la direction H. L'intensité de cette force est :

$$f = \mathrm{H}i(\delta s) \sin \alpha.$$

Elle est nulle si $\alpha = 0$ ou si $\alpha = \pi$: un champ magnétique est sans action sur un courant parallèle à ses lignes de force.

3° *Loi de Rowland.* — Un petit corps portant une charge électri-

que e et animé d'une vitesse v produit le même champ magnétique qu'un courant ; le produit ev remplace le produit $i\delta s$ dans la formule de Laplace.

La direction du courant est v si la charge e est positive ; elle est directement opposée à v si la charge e est négative.

4° Un petit corps portant une charge électrique e et animé d'une vitesse v est soumis dans un champ magnétique à une force :

$$f = ev\text{H} \sin \alpha.$$

(H, intensité du champ ; α angle de v et de H). Cette force est perpendiculaire au plan vH ; elle est dirigée vers la gauche de l'observateur d'Ampère placé sur le vecteur v et regardant dans la direction H. Si la charge e est positive, le vecteur v entre par les pieds et sort par la tête de l'observateur. C'est l'inverse si la charge e est négative.

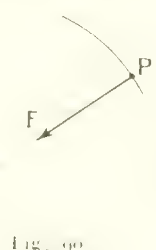


Fig. 90.

Autrement dit, une masse électrisée qui se déplace est équivalente à un courant ; le produit ev remplace $i\delta s$ dans les formules de l'électromagnétisme.

Il faut remarquer que si la charge électrique se déplace dans la direction du champ magnétique ($\sin \alpha = 0$), elle n'est soumise de la part du champ à aucune force.

Rappel d'un théorème de mécanique (fig. 90). — Soit un point matériel P de masse m, attiré par un centre fixe O proportionnellement à la distance (la force F est dirigée suivant PO et égale à kr, $r = $ OP).

La trajectoire du point P est une ellipse de centre O ; la durée d'une révolution est $\text{T} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$.

L'ellipse peut être aplatie suivant une droite. Elle peut être un cercle ; et dans ce cas, la vitesse angulaire ω est constante.

Dans le cas où l'orbite est un cercle, la force centrifuge $m\omega^2 r$ est égale et directement opposée à la force attractive kr, d'où : $m\omega^2 = k$; $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, la période ou durée d'une révolution est :

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{a}}$$

Remarque. — On peut écrire dans le cas général

$$k = \frac{4\pi^2 m}{T^2}$$

Si k varie de dk, T varie de dT

$$dk = -8\pi^2 m \frac{dT}{T^3}, \text{ d'où } dT = -\frac{T^3}{8\pi^2 m}\,dk.$$

Appliquons cette formule à des accroissements finis et petits ; si k s'accroît de Δk, T s'accroît de ΔT

$$\Delta T = -\frac{T^3}{8\pi^2 m}\,\Delta k. \qquad (1)$$

Hypothèse sur la constitution de l'atome. — L'atome est un monde, constitué par *un centre matériel chargé positivement*, et par un certain nombre *d'électrons*, corpuscules chargés négativement qui tournent autour du centre positif sur des orbites elliptiques.

Il n'y a qu'une espèce d'électrons. L'électron est un constituant universel de la matière ; les électrons de tous les atomes sont identiques. Les électrons sont immatériels. Ce ne sont que des grains d'électricité négative.

La charge électrique totale d'un atome est nulle ; mais si un atome perd un électron, il acquiert un excès de charge positive.

Les électrons peuvent dans certains cas être arrachés des atomes ; par exemple, ils constituent les rayons cathodiques.

Nous verrons (tome I) comment on a mesuré la charge e d'un électron.

Bien que l'électron soit immatériel, le seul fait qu'il ait une certaine vitesse (nettement inférieure à celle de la lumière) lui confère une *masse matérielle apparente m* : il faut de l'énergie pour le lancer ; et quand on l'arrête, il restitue une certaine quantité d'énergie (voir tome I).

Le rapport $\frac{e}{m}$ est facilement mesurable pour les électrons libres qui constituent les rayons cathodiques ; en unités électromagnétiques :

$$\frac{e}{m} = 1{,}77 \times 10^{7}$$

Dans l'atome, les électrons ont la même constante $\frac{e}{m}$ que lorsqu'ils sont hors de l'atome.

Un électron qui tourne sur son orbite avec la période T produit en

tout point de l'espace un champ électrostatique et un champ magnétique variables, et de périodes égales à T. Ces champs se propagent dans l'éther avec une vitesse finie $V = 3 \times 10^{10}$ C. G. S. La vibration électromagnétique ainsi engendrée a pour longueur d'onde $\lambda = VT$; suivant la valeur de λ, elle s'appelle radiation ultra-violette, visible, infra-rouge ou hertzienne.

Par exemple si $T = 2 \times 10^{-15}$ sec, on a : $\lambda = 0^{\mu},6$, la révolution de l'électron produit une lumière monochromatique rouge-feu.

Un électron qui tournerait constamment dans le sens dextrorsum sur une circonférence centrée sur Ox produirait : 1° dans la direction Ox une radiation monochromatique polarisée circulairement et de sens

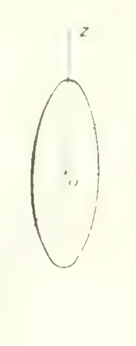


Fig. 91

dextrorsum ; 2° dans la direction Oy (d'où l'orbite est vue par la tranche) une vibration polarisée rectilignement, le vecteur de Fresnel étant suivant Oz (fig. 91).

Remarque. — On a : $\lambda = \frac{2\pi V}{\omega}$.

Si ω varie de $d\omega$, λ varie de $d\lambda$.

$$d\lambda = -\frac{\lambda^2}{2\pi V} d\omega$$

Si la vitesse angulaire ω de l'électron vient à varier de la quantité petite $\Delta\omega$, la longueur d'onde de la lumière qu'il émet varie de $\Delta\lambda$:

$$\Delta\lambda = -\frac{\lambda^2}{2\pi V} \Delta\omega \qquad (1)$$

Action d'un champ magnétique sur le mouvement de l'électron. — Le champ est produit par des bobines centrées sur Ox et parcourues par un courant I de sens sinistrorsum (fig. 92).

Le champ magnétique H est dirigé suivant Ox.

Un électron décrit autour d'un ion central positif O une orbite elliptique de centre O et son mouvement produit une lumière monochromatique. Lorsque le champ H est nul, la période de la vibration de l'électron est T ... et la longueur d'onde de la lumière émise est

VI

Le mouvement de l'électron peut être considéré comme la résultante de trois mouvements : un mouvement alternatif se faisant le long de Ox ; et deux mouvements circulaires, l'un dextrorsum, l'autre sinistrorsum s'exécutant dans le plan yOz.

I. — Le mouvement alternatif suivant Ox n'est aucunement altéré par le champ magnétique, car le champ est parallèle à Ox et n'exerce aucune force sur une particule électrisée se mouvant sur Ox.

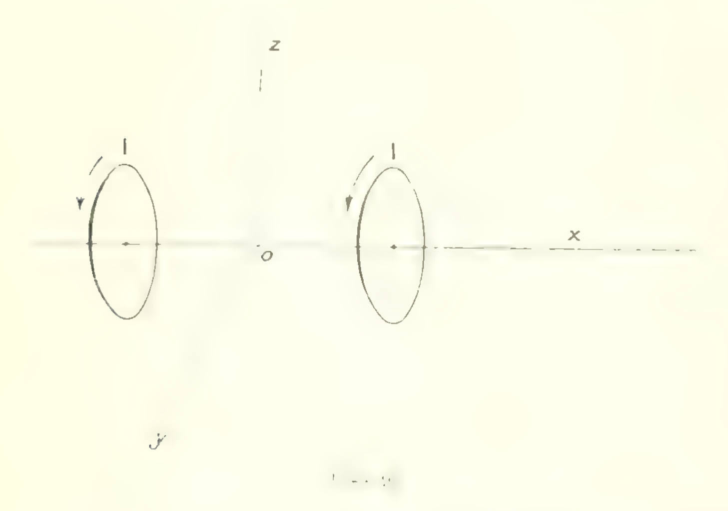


Fig. 93.

II. — Considérons le mouvement circulaire sinistrorsum effectué dans le plan des y, z. La charge de l'électron étant négative, le courant équivalent est dextrorsum (fig. 93).

La force appliquée à l'électron est :

$$f = evH = e\omega rH$$

e, valeur absolue de la charge de l'électron, r rayon de l'orbite, $v = \omega r$, vitesse.

Cette force est dirigée vers le centre O. Elle s'ajoute à la force attrac-

tive provenant de l'ion central positif de l'atome, dont le centre est en O. Soit kr cette force attractive (1).

La force centrifuge $m\omega^2 r$ équilibre la somme $kr + e\omega r H$; d'où l'équation :

$$m\omega^2 = k + e\omega H.$$

La vitesse angulaire n'a donc plus la valeur $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ qu'elle avait pour $H = 0$.

Tout se passe comme si k avait augmenté de $\Delta k = e\omega H$. La période change, sa variation ΔT est donnée par l'équation :

(3) $$\Delta T = -\frac{T^3}{8\pi^2 m}\Delta k$$

et la longueur d'onde de la lumière émise varie de $\Delta\lambda = V.\Delta T$.

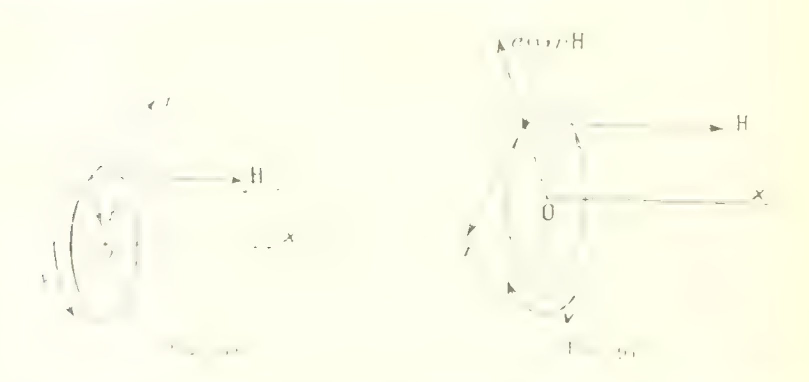


Fig. 90. Fig. 91.

Soit [illegible] la nouvelle longueur d'onde [illegible] pour le calcul de [illegible] mouvements I et II ;

$$\Delta k = e\omega H = \frac{2\pi}{T} eH$$

[illegible]

[illegible]

(1) [illegible] on peut faire la théorie sans rien supposer [illegible] de l'orbite ne change pas par l'action [illegible] pourvu cependant que la loi d'attraction ne soit pas [illegible] Voir [illegible] *Théorie du Diamagnétisme*, de Langevin.

III. — Considérons le mouvement dextrorsum. Le courant équivalent est sinistrorsum [illegible]

La force électromagnétique [illegible] est centrifuge.

La vitesse angulaire devient :

[illegible]

On peut [illegible]. La longueur d'onde de la lumière émise est λ_2 et l'on a :

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Seule la racine positive est acceptable :

[illegible]

Les champs magnétiques [illegible] pour changer beaucoup [illegible] très petite.

[illegible]

[illegible] quantité [illegible] négligeable [illegible]

[illegible]

La longueur d'onde de la lumière [illegible]

$$\Delta\lambda \ldots \frac{\ldots}{2\pi V} \ldots \frac{\ldots}{2\pi V}\left(\frac{eH}{2m} \ldots\right).$$

[illegible]

De même, pour le mouvement dextrorsum, la nouvelle longueur d'onde est [illegible] et l'on a :

$$\ldots \frac{\ldots}{2\pi V}\left(\frac{eH}{2m} \ldots\right).$$

Si l'on ne néglige pas [illegible] est un peu plus petit que [illegible]

Lumière émise dans la direction Ox. — Le mouvement vibratoire suivant Oz ne produit aucune lumière dans la direction Ox ; car les vibrations lumineuses sont transversales et non pas longitudinales.

Les deux mouvements circulaires qui se font dans le plan yOz donnent dans la direction Ox deux lumières polarisées circulairement et de longueurs d'onde λ_1 pour la radiation sinistrorsum et λ_2 pour la radiation dextrorsum.

L'observation au spectroscope dans la direction des lignes de force montrera au lieu de l'ancienne raie le *doublet normal* Δ, Γ que nous avons décrit.

Le sens du courant magnétisant est sinistrorsum ; c'est la raie Γ de longueur d'onde $\lambda_1 < \lambda_0$ qui tourne dans le sens du courant magnétisant. La théorie précédente, où nous avons considéré la charge de l'électron comme négative est donc confirmée à ce point de vue.

La différence des longueurs d'onde des raies Δ, Γ est :

$$\delta = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{\lambda^2}{2\pi V} \frac{eH}{m}$$

δ est proportionnel au champ H et au carré de la longueur d'onde : c'est bien ce que l'expérience vérifie.

Lumière émise dans la direction Oy. — Le mouvement vibratoire qui se fait suivant Ox et qui n'est pas modifié par le champ magnétique produit dans la direction Oy une radiation polarisée rectilignement, vibrant suivant Ox, et ayant pour longueur d'onde λ_0 : c'est la raie Λ_2 du triplet normal.

Les deux mouvements circulaires qui se font dans le plan yOz donnent dans la direction Oy deux radiations polarisées rectilignement, vibrant suivant Oz : ce sont les deux radiations Δ et Γ de tout à l'heure vues par la tranche ; ce sont les raies Δ' et Γ' du triplet normal.

On peut même remarquer que la raie qui est vers le rouge (λ_2) est un peu plus rapprochée que l'autre de la raie centrale : nous avons vu que $\lambda_2 - \lambda_0$ est un peu plus petit que $\lambda_0 - \lambda_1$.

Mesures. — Dans la formule :

$$\frac{\delta}{H\lambda^2} = \frac{1}{2\pi V} \frac{e}{m},$$

δ, H, λ, sont facilement mesurables ; V est la vitesse de la lumière. On en déduit donc la valeur de $\frac{e}{m}$.

Pour neuf raies de l'hélium qui présentent le phénomène de Zeemann dans toute sa simplicité, on a

$$\frac{\delta}{H\lambda^2} = 0{,}94 \cdot 10^{-4}\ u.\ e.\ m.,\ \text{d'où}\ \frac{e}{m} = 1{,}77 \cdot 10^{7}\ u.\ e.\ m.$$

L'écart δ des raies des doublets qu'elles donnent est alors dit normal.

Pour les trois raies bleues du zinc étudiées par Cotton et Weiss, l'écart δ est exactement le double de l'écart normal. La mesure de Cotton et Weiss est la première mesure précise qui ait donné le rapport $\frac{e}{m}$ au facteur 2 près.

Or les expériences les plus soignées exécutées sur les rayons cathodiques conduisent exactement à la même valeur

$$\frac{e}{m} = 1{,}77 \cdot 10^{7}\ u.\ e.\ m.$$

ce qui est une éclatante confirmation de la théorie de Lorentz.

Cas plus compliqués. — Les plus belles des raies spectrales donnent en général le phénomène simple, avec, pour δ, la valeur normale ou le double de la valeur normale : on attribue ces raies aux vibrations des électrons dans l'atome. Ainsi, les plus belles raies de l'hydrogène (H_α, H_β, H_γ, H_δ) donnent des triplets purs avec écart normal.

Les raies plus faibles, appartenant à des séries accessoires, donnent souvent lieu à des décompositions compliquées, sans relation bien visible avec l'écart normal ; quelques-unes sont insensibles à l'action du champ : il peut même arriver qu'on trouve le phénomène inversé ($\lambda_1 > \lambda_2$). On suppose que ces raies sont dues aux vibrations d'édifices compliqués : atomes ou molécules.

CHAPITRE X

MODIFICATIONS QU'ÉPROUVENT LES RADIATIONS QUAND ELLES TRAVERSENT LA MATIÈRE PLACÉE DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE OU MAGNÉTIQUE

Nous étudierons sommairement dans ce chapitre les quatre phénomènes suivants :

Polarisation rotatoire magnétique ;

Réflexion sur les aimants (phénomène de Kerr) ;

Biréfringence électrique (autre phénomène de Kerr) ;

Biréfringence magnétique.

Dans aucun de ces phénomènes, la période des vibrations n'est changée : examiné au spectroscope, un faisceau monochromatique ayant subi une des actions ci-dessus énumérées donne une raie placée à l'endroit habituel.

Nous avons vu (phénomène de Zeemann) que cette période est seulement changée lorsque le champ magnétique agit sur les radiations au moment même de leur émission.

I. — POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (FARADAY)

Soit une substance A, transparente, placée dans un champ magnétique et traversée par un faisceau de lumière monochromatique *parallèle aux lignes de force du champ*. Nous supposons que la lumière incidente est polarisée rectilignement. Pour un très grand nombre de substances transparentes (sulfure de carbone, térébenthine, flint-glass, eau, etc.) la lumière émergente est encore polarisée rectilignement, mais son plan de polarisation fait un certain angle avec le plan de polarisation de la lumière incidente. La rotation du plan de

polarisation est maximum lorsque le faisceau se propage exactement suivant la direction du champ; elle est nulle quand il se propage perpendiculairement au champ.

En général, la rotation a lieu dans le sens du courant qui circule dans les bobines de l'électro-aimant (substances positives). Cependant certains corps (substances négatives) font tourner le plan de polarisation dans le sens inverse. *Le sens de la rotation est le même quel que soit le sens de propagation du faisceau.* La rotation du plan de polarisation cesse d'ailleurs instantanément avec le champ.

La valeur de l'angle de rotation α est donnée par la formule suivante, due à Verdet :

$$\alpha = \rho(V_1 - V_2)$$

ρ est une constante pour chaque substance et chaque longueur d'onde (ρ = [illegible] pour le sulfure de carbone, à [illegible] et pour la lumière jaune du sodium).

$V_1 - V_2$ est la différence de potentiel magnétique entre les points d'entrée et de sortie du faisceau. Si le champ est uniforme et a pour intensité H gauss, la différence $(V_1 - V_2)$ est, en unités C. G. S., le produit de H par la longueur l de la substance traversée. On a alors

$$\alpha = \rho H l$$

Cette formule ne s'applique pas aux substances ferromagnétiques. Righi a proposé la formule générale :

$$[illegible]$$

où μ est la perméabilité magnétique.

Dans le vide [illegible].

[illegible]

On peut toutefois [illegible]

Il peut arriver que [illegible] n'ont pas la même intensité et l'on obtient de la lumière elliptique. C'est [illegible]

Remarque. — Dans l'espace, le sens de la rotation magnétique du plan de polarisation est le même quel que soit le sens de propagation du faisceau. Si le faisceau tombe normalement sur un miroir à sa sortie du corps, il retraverse le corps et la rotation double. Il n'en est nullement ainsi pour la polarisation rotatoire naturelle : pour celle-ci, la rotation change dans l'espace avec le sens de propagation ; la lumière qui a traversé deux fois en sens inverses la substance se retrouve dans son état primitif.

Il résulte encore de cette différence des deux phénomènes une conséquence curieuse. Soient (fig. 95) $Oxyz$ trois axes rectangulaires ; O' un point de Ox ; $O'z'$ et $O'y'$ deux parallèles à Oz et Oy ; soient $O\Delta$, $O'\Delta'$ les bissectrices des angles yOz, $y'O'z'$. Un faisceau lumineux se propage le long de Ox ; en O se trouve un nicol qui laisse passer les vibrations parallèles à Oz ; en O' se trouve un nicol qui laisse passer les vibrations parallèles à $O'\Delta'$. Entre O et O' est une substance douée

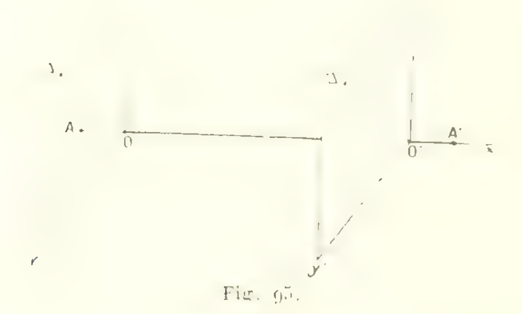


Fig. 95.

du pouvoir rotatoire magnétique ; la rotation qu'elle impose au plan de polarisation est de 45° dans le sens de Oz vers Oy.

Un faisceau venant de A et allant en A' entre dans la substance en vibrant suivant Oz ; il en sort en vibrant suivant $O'\Delta'$, il passe au travers du nicol O' ; l'observateur A' voit le point A. Mais inversement, un faisceau venant de A' et allant en A entre dans la substance en vibrant suivant $O'\Delta'$; il en sort en vibrant suivant Oy, et est arrêté par le nicol O. L'observateur A ne voit pas le point A'. L'observateur A' voit A sans en être vu (1).

(1) De même la chaleur (rayons infra-rouges ou lumineux) passe de A en A' mais non de A' en A. Que deviennent alors le principe de Carnot et la théorie des échanges ?

Brillouin a montré qu'il fallait pour appliquer correctement le principe

Rien de pareil ne s'observait dans le cas de la rotation naturelle ; dans ce cas, en effet, le faisceau se propageant suivant X'X sortirait en vibrant suivant O [illegible]

Dispersion rotatoire. — La rotation du plan de polarisation n'est pas la même pour toutes les couleurs : elle est à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde, sauf au voisinage des bandes d'absorption où l'on constate de fortes perturbations.



Fig. [illegible]

La courbe $\rho = f(\lambda)$ représentée figure [illegible] ressemble à une courbe de variations d'indice de réfraction dans le cas de la dispersion anomale. La courbe [illegible] est dessinée en pointillé. Au voisinage d'une bande d'absorption, les deux vibrations circulaires se propagent avec des vitesses très différentes et variant rapidement, d'où une variation rapide de ρ.

Il n'y a pas proportionnalité entre les dispersions rotatoires naturelle et magnétique (Darmois).

II. — BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE (PHÉNOMÈNE DE KERR)

Entre les plateaux d'un condensateur, on place un liquide isolant comme le sulfure de carbone ou mieux la nitrobenzine et l'on envoie à travers le liquide un rayon lumineux parallèle aux plateaux — et par conséquent perpendiculaire aux lignes de force du champ. On constate que le liquide placé dans le champ électrostatique devient biréfringent : il possède les propriétés optiques d'un cristal uniaxe dont l'axe serait parallèle aux lignes de force.

[illegible]

Si la lumière est polarisée dans un plan parallèle ou dans un plan perpendiculaire aux lignes de force, on ne s'aperçoit pas de la biréfringence. Si la lumière est polarisée dans un azimut oblique, la lumière émergente est polarisée elliptiquement : il s'était formé un rayon ordinaire et un rayon extraordinaire ; à la sortie, la superposition de ces deux rayons a donné de la lumière elliptique.

Le phénomène est le plus visible quand le plan de polarisation est à 45° des lignes de force.

La différence de marche δ des deux rayons est donnée par la formule

$$\delta = klH^2$$

k, constante nommée constante de Kerr. C'est une fonction de λ.

l, longueur de substance traversée.

H, champ électrostatique.

La biréfringence est proportionnelle au carré du champ. Elle décroît rapidement quand la température s'élève.

Ordre de grandeur du phénomène. — On obtient, avec la lumière du sodium, une différence de marche égale à $\frac{\lambda}{4}$ avec deux plateaux distants de 3 millimètres présentant une différence de potentiel de 10.000 volts :

1° Pour une longueur de 6 millimètres de nitrobenzine ;

2° Pour une longueur de 6[illegible] centimètres de sulfure de carbone.

Les diélectriques solides présentent aussi la biréfringence électro-optique. Les effets qu'ils subissent à ce point de vue sont les mêmes que ceux que produit une compression exercée dans le sens des lignes de force du champ.

Signe du phénomène. — La biréfringence est positive quand le rayon qui vibre parallèlement aux lignes de force (rayon extraordinaire) se propage plus lentement que l'autre. C'est le cas du sulfure de carbone. Dans le cas contraire, la biréfringence est négative. C'est le cas du chloroforme.

Mesure de la biréfringence. — Voir tome III, chapitre XIII : mesure des petites biréfringences.

La biréfringence se produit dès que le champ est créé et disparaît avec lui (Voir ci-dessous, § 5, méthode générale d'Abraham et Lemoine).

III. — BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE (PHÉNOMÈNE DE COTTON ET MOUTON)

On place dans un champ magnétique puissant, uniforme, une cuve contenant un liquide pur et transparent comme le nitrobenzène et l'on envoie à travers ce liquide un faisceau lumineux horizontal perpendiculaire aux lignes de force du champ. Le liquide placé dans le champ magnétique devient biréfringent. L'analogie avec le phénomène de Kerr est frappante. Si la lumière incidente est polarisée dans un plan parallèle ou perpendiculaire aux lignes de force, on ne s'aperçoit pas du phénomène. Il se manifeste de la façon la plus nette possible quand le plan de polarisation fait un angle de 45° avec les lignes de force. Un rayon ordinaire et un rayon extraordinaire se forment, présentant une différence de marche δ et se superposent à la sortie pour donner de la lumière elliptique. Cotton et Mouton ont montré que δ est proportionnel à l'épaisseur l de substance traversée et au carré du champ :

$$\delta = C l H^2$$

La biréfringence ainsi produite est très petite. Elle n'a été observée que pour le sulfure de carbone (C = [illegible]), le nitrobenzène (C = [illegible]) et les liquides de la série aromatique qui sont tous positifs excepté le cyclohexane et les autres dérivés cycliques, qui sont inactifs. La biréfringence des liquides de la série grasse est en général trop petite pour pouvoir être décelée.

La biréfringence magnétique se produit dès que le champ est créé ; elle cesse avec lui.

Théorie des biréfringences électrique et magnétique. — Cotton et Mouton ont émis l'hypothèse que les biréfringences électrique et magnétique sont dues à une action d'orientation exercée par le champ sur les molécules. Cette action n'est pas assez puissante pour orienter tous les *axes des molécules* parallèlement au champ ; elle est contrariée en effet par l'agitation thermique ; les champs les plus intenses que nous sachions produire ne peuvent, en agissant sur les molécules qui s'agitent et s'entrechoquent, que produire une légère orientation d'ensemble des axes parallèlement aux lignes de force.

La théorie a été développée par Langevin. Elle rend compte quantitativement de ces phénomènes, donne la loi de variation avec la température et aussi la formule de dispersion, d'Havelock :

[illegible] = constante

n_o et n_e étant les indices ordinaire et extraordinaire relatifs à une même longueur d'onde λ.

Quand le champ cesse d'agir sur la substance, les molécules se réarrangent très rapidement mais non instantanément ; les directions de leurs axes deviennent parfaitement désordonnées et la substance prise en masse redevient isotrope.

Le mécanisme de ces phénomènes est donc très différent de celui que la théorie des électrons donne du phénomène de Zeeman (et de la rotation magnétique) ; ici en effet le champ agit sur les mouvements des électrons dans l'atome ; l'action est absolument instantanée.

Biréfringence magnétique des liquides colloïdaux. — Quirino Majorana, quelques années avant Cotton et Mouton, a découvert sur certaines solutions colloïdales telles que le vieux *fer Bravais* le phénomène de la biréfringence magnétique. Lorsque le champ augmente la biréfringence tend dans ce cas vers une limite qui, sans doute, est atteinte quand les particules ultra-microscopiques en suspension ont acquis la même orientation.

IV. — RÉFLEXION SUR LES AIMANTS (PHÉNOMÈNE DE KERR)

Considérons (fig. 97) un rayon *so* qui se réfléchit sur un miroir de fer M. Si le rayon incident est polarisé parallèlement ou perpendicu-

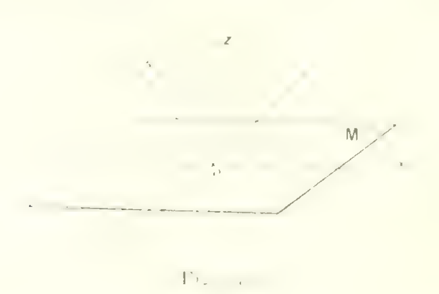


Fig. 97.

lairement au plan d'incidence, le rayon réfléchi possède le même état de polarisation que le rayon incident.

Si l'on aimante le miroir, la lumière réfléchie est en général polarisée elliptiquement. Tout se passe comme si l'aimantation produisait

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Si le rayon incident est oblique, la lumière réfléchie est polarisée elliptiquement.

[illegible] dents, mais plus faibles.

[illegible]

V. — NOTE SUR LA MESURE DES TRES COURTES DURÉES (MÉTHODE D'ABRAHAM ET LEMOINE).

[illegible] des durées de l'ordre de 10^{-8} seconde. Soit par exemple à apprécier le temps qui s'écoule entre la disparition du champ électrique et celle de [illegible] tiquement le montage.

A, B plateaux du condensateur.

[illegible]

P nicol polariseur.

N nicol analyseur, à l'extinction avec P.

1, 2, 3, 4, miroirs qui obligent la lumière venant de l'exploseur à faire un trajet de quelques mètres avant de passer entre les plateaux A et B et dans le nicol N.

[illegible] ne voit rien, les nicols étant à l'extinction.

On place un diélectrique entre A et B, on produit une différence de potentiel entre A et B, donc entre a et b. Le diélectrique devient biréfringent. A un certain moment une étincelle éclate entre a et b; en un temps de l'ordre du cent-millionième de seconde, le champ élec-



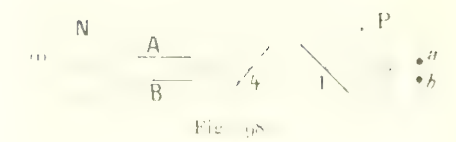


Fig. 98.

trique qui créait la biréfringence est supprimé; θ secondes après, la biréfringence s'annule.

La lumière de l'étincelle, réfléchie sur les miroirs, accomplit un trajet l et arrive au condensateur avec un retard de $\frac{l}{V}$; si à ce moment le liquide est encore biréfringent, l'œil placé en ω voit la lumière; si le liquide est isotrope, l'œil ne voit rien. On règle la longueur l de façon à ne plus voir l'étincelle; $\frac{l}{V}$ est l'ordre de grandeur de la durée.

Dans le cas du phénomène de Kerr, θ est de l'ordre de 10^{-8} seconde; la longueur l employée est 3 mètres.

CHAPITRE XI

LE SOLEIL ET LA RADIATION SOLAIRE

Le Soleil nous semble être une sphère de couleur très net, d'environ 1/2 degré de diamètre apparent (1). Sa masse est $1{,}85 \cdot 10^{33}$ gr., soit 333.432 fois celle de la Terre. Si cette masse était enfermée dans la sphère que nous croyons voir, la densité moyenne du globe solaire serait 1,4.

La distance moyenne du Soleil à la Terre est $1{,}5 \cdot 10^{13}$ cm ; elle est parcourue en 500 secondes par la lumière (1).

Le disque solaire n'a pas un éclat uniforme ; le centre est plus brillant et un peu plus bleu que les bords. La surface du Soleil paraît couverte de petits grains plus brillants que le fond ; on y voit des *facules* très brillantes qui sont des régions élevées et des *taches* sombres qui sont des trous.

Le Soleil est animé d'un mouvement de rotation autour d'un axe presque perpendiculaire à l'écliptique ; mais la vitesse angulaire n'est pas la même pour les divers parallèles. La durée de la révolution est 25 jours à l'équateur, 27 jours à 45° de latitude, 30 jours à 75° de latitude. La rotation se fait dans le sens où les planètes Mercure, Vénus, la Terre, Mars, Jupiter et Saturne tournent autour du Soleil.

Deux méthodes, toutes deux d'ailleurs peu précises et sujettes à de nombreuses critiques, sont employées pour déterminer les vitesses des divers points de la surface solaire : 1° on mesure directement le déplacement des taches et des facules ; 2° on se sert de la formule de Doppler-Fizeau comme nous le verrons ci-dessous. On admet que les différences de vitesses des divers parallèles engendrent dans la masse solaire d'immenses tourbillons, qui sont les taches.

La température apparente du Soleil est environ 6.000°. On déduit

(1) Le 1er janvier, la distance du Soleil à la Terre est minima ($1{,}47 \cdot 10^{13}$ cm) et le diamètre apparent est maximum (32'35''). Le 1er juillet, la distance est maxima ($1{,}52 \cdot 10^{13}$) et le diamètre apparent est minimum (31'31'').

ce chiffre notamment de la longueur d'onde du maximum d'émission dans le spectre solaire, qui est environ 0 μ, 6.

La quantité d'énergie que le Soleil envoie par minute sur chaque centimètre carré de la surface de la Terre est 2 cal, 25 (Violle) (1). D'après cela on peut calculer la quantité d'énergie rayonnée par le Soleil dans tout l'espace en une seconde, elle équivaut à 10^{26} calories environ.

Diverses hypothèses ont été faites pour rendre compte du rayonnement solaire. Si la Terre tombait sur le Soleil, la transformation de sa force-vive en chaleur suffirait à entretenir pendant un siècle le rayonnement solaire ; et si toutes les planètes tombaient sur le Soleil, leur chute suffirait à entretenir le rayonnement pendant 450 siècles.

D'après ces résultats du calcul, on a émis autrefois l'hypothèse de l'entretien du rayonnement du Soleil par la chute de nombreux météores sur cet astre ; mais s'il en était ainsi, la masse du Soleil augmenterait et l'année terrestre se raccourcirait d'une quantité appréciable. Cette hypothèse a donc été abandonnée (2).

Il est possible qu'une partie de l'énergie rayonnée soit due à la présence de quantités notables de substances radioactives dans le Soleil (quelques grammes de radium par mètre cube). Il y a en effet beaucoup d'hélium dans les couches supérieures du Soleil, et l'on sait que l'hélium est un des termes ultimes de la désintégration des substances radioactives.

Il est bien plus probable que la cause principale du rayonnement est une contraction lente de l'astre. Quand une grande masse *gazeuse* portée à une haute température et isolée dans l'espace rayonne de l'énergie, elle se contracte pendant que sa température s'élève : une partie du travail des forces de gravitation (qui s'exercent entre les diverses molécules du gaz) se transforme en chaleur (3). Il suffit d'admettre que le diamètre du Soleil diminue de quelques mètres par an pour rendre compte du rayonnement ; cette diminution du diamètre est beaucoup trop faible pour pouvoir être mesurée.

A mesure que le diamètre diminue, la quantité d'énergie rayonnée pour une même contraction devient de plus en plus faible. Aussi, d'après les calculs de Newcomb, si le Soleil continue à rayonner suivant la loi actuelle, son diamètre sera dans 5 millions d'années réduit de moitié ; dans 10 millions d'années, le rayonnement solaire sera insuffisant pour entretenir la vie sur la Terre. Si aucun apport d'éner-

(1) La mesure de cette quantité nommée *constante solaire* se fait au moyen d'actinomètres ou thermomètres noircis. Les nombres trouvés par divers auteurs sont compris entre 2 et 3 calories par minute et cm².

(2) Voir Poincaré, *Les hypothèses cosmogoniques*, 1911.

(3) Voir la Note additionnelle II à la fin du présent chapitre.

gie ne lui est fait, le Soleil passera à l'état liquide, puis à l'état solide et se refroidira ensuite rapidement.

Répartition de l'énergie dans le spectre solaire. — La radiation totale envoyée sur la Terre par le Soleil et dispersée donne un spectre qui s'étend entre les longueurs d'onde $0\,\mu\,3$ et $6\,\mu$ et même plus loin. Ce spectre est sillonné de raies noires. Les plus belles études bolométriques du spectre solaire sont celles de Langley ; la radiation solaire était dispersée au moyen d'un prisme de sel gemme ; une lame bolométrique noircie, de $50\,\mu$ de largeur, recevait successivement les diverses régions du spectre. Les résultats étaient rapportés au spectre normal. La courbe $e = f(\lambda)$ qui exprime les variations du pouvoir émissif du soleil en fonction de la longueur d'onde présente l'aspect indiqué par la figure 99, mais elle est bien plus « hachée », par un

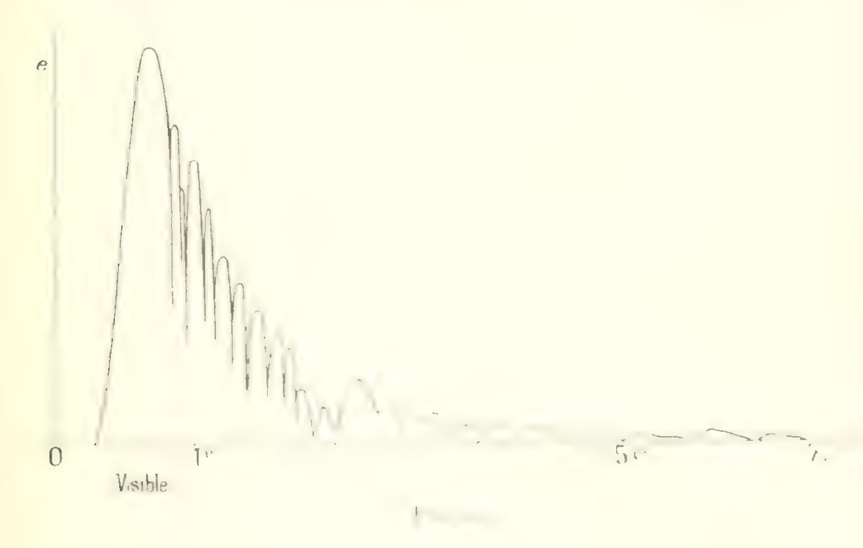


Fig. [illegible]

très grand nombre de raies noires, pour lesquelles e est presque nul. Le maximum de l'émission est [illegible] au delà [illegible]

Raies de Frauenhofer. — Les raies noires du spectre visible ont été décrites pour la première fois par Frauenhofer, qui en a catalogué 700 ; actuellement le nombre de raies connues dans les trois parties ultra-violette, visible et infra-rouge du spectre solaire est immense ; ainsi [illegible] compte [illegible] raies du fer, 75 du calcium, etc.

Aux raies noires existant réellement dans le spectre solaire s'ajou- [illegible]

tent d'autres raies noires dites telluriques, produites par l'absorption de l'atmosphère terrestre ; celles-ci s'affaiblissent beaucoup quand on fait l'observation sur une haute montagne. Elles deviennent plus noires et plus larges quand le Soleil s'abaisse tout près de l'horizon et quand il y a beaucoup de vapeur d'eau dans l'air. Leur longueur d'onde est invariable.

D'après Kirchhoff, les raies d'origine solaire sont des raies d'absorption analogues à celles que l'on obtient dans l'expérience du renversement des raies. Le Soleil semble formé d'un noyau (la photosphère) émettant de la lumière blanche, d'une enveloppe gazeuse (la chromosphère) formée d'hydrogène et de vapeurs métalliques, et d'une seconde enveloppe (la couronne) formée d'une matière très raréfiée, et de forme irrégulière. La chromosphère émet des radiations monochromatiques ; elle absorbe, dans la lumière blanche qui vient du centre, ces mêmes radiations, et comme son pouvoir émissif est médiocre, ses raies d'émission se détachent sous forme de lignes sombres sur le spectre éblouissant du noyau. Quand une éclipse totale de Soleil se produit, au moment où le disque noir de la Lune vient masquer la photosphère, la chromosphère et la couronne éclairent seules le ciel ; le spectre de la chromosphère est alors observable : il est formé de lignes brillantes correspondant aux raies noires de Fraunhofer. Au premier abord, l'hypothèse de Kirchhoff semble vérifiée. Nous dirons plus loin ce que révèle une étude plus attentive.

Les raies solaires appartiennent à des corps tous connus sur la Terre : hydrogène, carbone, métaux alcalins et alcalino-terreux, magnésium, fer et métaux de la famille du fer, etc. On n'a pas décelé l'existence des métaux de grand poids atomique, ni celle de beaucoup de métalloïdes.

Les longueurs d'onde des raies observées ne sont pas rigoureusement égales à celles que l'on observe sur la Terre. Suivant qu'on éclaire la fente du spectroscope avec l'image du bord du Soleil qui s'approche de nous ou avec l'image du bord qui s'éloigne de nous, les raies noires se déplacent vers le violet ou vers le rouge. Le déplacement est facilement mesurable ; on en déduit, en appliquant le principe de Doppler-Fizeau, la vitesse circonférentielle du Soleil à la latitude étudiée. Les résultats obtenus sont probablement faussés par les phénomènes de dispersion anomale ; ils sont pourtant à peu près d'accord avec ceux des mesures directes, faites sur le mouvement des taches.

Étude de la chromosphère et de la couronne pendant les éclipses totales. — Les éclipses totales de Soleil sont des phénomè-

nes rares, de courte durée (six minutes au plus). Chaque éclipse n'est visible que sur une bande étroite de la Terre.

La Lune, sous la forme d'un disque d'un noir d'encre, masque de plus en plus la photosphère ; au moment où le dernier croissant brillant disparait, le ciel devient sombre, les planètes et les belles étoiles deviennent visibles. Le disque noir de la Lune est entouré d'une auréole, « la gloire » du Soleil éclipsé, où l'on distingue deux parties d'éclats très différents : la chromosphère et la couronne.

I. — La chromosphère, très brillante, de couleur rose, semble être un anneau mince d'environ 10″ d'épaisseur appliqué sur la photosphère ; il s'en échappe des flammes : les unes petites, innombrables, serrées les unes contre les autres, donnent à la chromosphère l'aspect d'une prairie de feu ; les autres, très volumineuses, ont des formes variables et singulières : ce sont les *protubérances* ; elles ont presque toujours la même couleur rose que la chromosphère.

Le spectre de la chromosphère et des protubérances est un spectre de lignes très brillantes, élargies et déformées : ce sont les raies du calcium, de l'hydrogène et de l'hélium qui dominent. Les lignes brillantes correspondant aux autres raies de Frauenhofer s'observent pendant un court instant dans la couche inférieure (ou couche *renversante*) de la chromosphère. Ces lignes brillantes qu'on ne voit que pendant une ou deux secondes constituent le « spectre éclair ».

II. — La couronne s'étend parfois à une distance du centre supérieure à trois ou quatre fois le rayon de la photosphère ; elle semble formée de deux parties : 1° une partie à peu près sphérique, qui donne un spectre de lignes brillantes ; parmi ces raies se trouve la raie verte $\lambda = 0\,\mu\,531$ attribuée soit à un élément (le coronium) inconnu sur la Terre, soit à un phénomène de fluorescence, analogue à celui que Wood a découvert sur la vapeur d'iode ; 2° des banderoles, immenses jets étendus surtout vers l'équateur solaire ; elles sont très déchiquetées, ont quelquefois l'aspect de pétales, de volutes, etc... ; le spectre de leur lumière est un faible spectre continu, avec des raies noires. Les banderolles sont probablement des amas de fines particules soumises à la fois à l'attraction newtonienne et aux forces de Maxwell-Bartoli.

La couronne tourne avec le Soleil. Il est possible que ce que nous voyons de la couronne soit une matière raréfiée illuminée par des rayons cathodiques (venus des régions centrales très chaudes) et que le champ magnétique solaire oblige à se mouvoir sur des trajectoires qu'il impose. On reproduit dans des tubes à gaz raréfiés les apparences de la couronne en prenant pour cathode une sphère aimantée.

La couronne n'a pu être observée que pendant les éclipses

Au contraire, la chromosphère et ses protubérances sont observables en tout temps.

Etude de la chromosphère en dehors des éclipses au moyen d'un spectroscope à fente fine. — Un objectif astronomique de grande distance focale fournit du Soleil une grande image parfaitement fixe. L'image éblouissante de la photosphère empêche celle de la chromosphère d'être vue ou photographiée. On place la fente très fine d'un spectroscope sur le bord de l'image, soit dans la position 1 dite radiale (fig. 100), soit dans la position 2 dite tangentielle. La fente est alors couverte par une petite partie de l'image de la chromosphère.

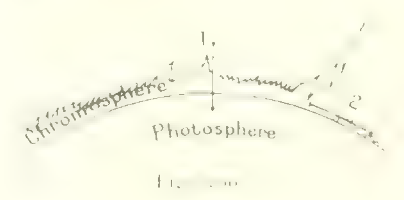


Fig. 100.

Fente radiale (fig. 101). — Une petite partie *ab* de la fente est placée sur l'image de la photosphère et donne un spectre éclatant *p* sillonné de raies noires; parmi celles-ci se trouvent les raies C et F de l'hydrogène.



Fig. 101.

L'autre petite partie [illegible] de la fente est placée sur l'image de la chromosphère; le spectre qu'elle donne est formé de lignes brillantes: [illegible] dans le prolongement de la raie noire C du spectre *p* se voit une [illegible] brillante, élargie, déformée, ayant souvent l'aspect d'une [illegible] ou d'une flamme agitée par le vent; [illegible] radiations monochromatiques qui constituent [illegible] diffèrent peu de la longueur d'onde de la raie spectrale H [illegible]; toutefois les écarts, [illegible] sont [illegible].

[illegible] s'observe la

raie D_3 de l'hélium, on voit une belle raie jaune, élargie, effilée à ses deux extrémités ; la pointe de cette raie ne touche pas le spectre *p* de la photosphère, et aucune raie noire ne se trouve sur son prolongement.

3° A peu près sur le prolongement de la raie noire F du spectre *p*, on voit une belle raie vert-bleu, ayant comme la raie rouge l'aspect d'une torche enflammée (fig. 101 [illegible]). Elle est formée de radiations

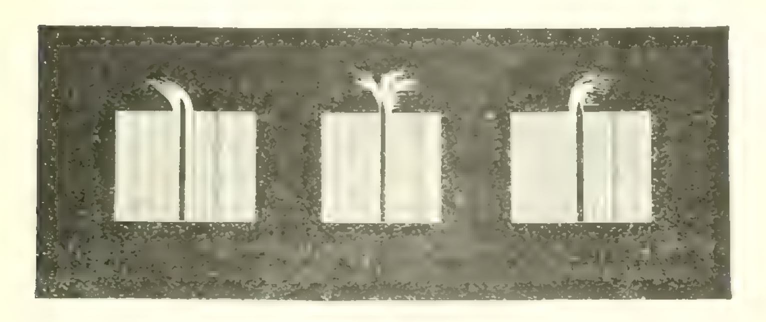


Fig. 101. — [illegible]

monochromatiques dont les longueurs d'onde diffèrent peu de la raie spectrale H_{β} de l'hydrogène.

4° On voit aussi quelques autres raies brillantes, surtout celles du calcium. Elles sont également élargies et disloquées.

Fente tangentielle. — Supposons que la fente soit placée sur l'image d'une protubérance (fig. 102) ; la partie *ab* de la fente est



seule éclairée et donne un spectre de largeur *ab* si, du moins, les distances focales du collimateur et de la lunette spectroscopique sont égales. Ce spectre est formé des raies brillantes de l'hydrogène (C, F, [illegible]) de l'hélium (D_3), du calcium et des autres métaux qui peuvent se trouver dans la protubérance.

En déplaçant la fente par rapport à l'image solaire, on a pour chacune de ses positions la largeur *ab* et la composition chimique de la protubérance. On se sert actuellement de beaux appareils nommés spectrographes à protubérances où la fente se déplace automatiquement ; en même temps qu'elle se déplace sur la plaque photographique un écran percé d'une fente à l'endroit où se produit la raie K du calcium, la photographie de la protubérance s'imprime en quelque sorte, tranche par tranche, sur la plaque.

Etude de la chromosphère en dehors des éclipses, au moyen d'un spectroscope à fente large (Méthode de Lockyer).

Principe de la méthode. — Prenons un spectroscope à très large fente ; dans l'ouverture de celle-ci, plaçons un objet lumineux émettant trois radiations monochromatiques : une rouge, une jaune, une bleue. Le spectroscope fournit de cet objet trois *images* : une rouge, une jaune, une bleue. Augmentons de plus en plus le nombre et le pouvoir dispersif des prismes : ces trois images s'écartent de plus en plus les unes des autres ; *elles s'espacent, mais leur éclat reste invariable.*

Plaçons maintenant dans l'ouverture de la fente un objet lumineux émettant de la lumière blanche ; nous obtenons un spectre continu ; augmentons le pouvoir dispersif des prismes, le spectre s'étale ; la même quantité de lumière se répand sur une surface de plus en plus grande ; le spectre prend un éclat aussi faible que nous voulons.

Application à l'étude de la chromosphère. — Recevons une grande image du Soleil sur la fente d'un spectroscope ; la fente est très large, c'est un trou rectangulaire *abcd* ; une portion des images

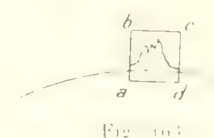


Fig. 103.

de la photosphère et de la chromosphère est comprise dans ce trou (fig. 103).

Le spectroscope donne : 1° de la photosphère un spectre de plus en plus étendu, de plus en plus pur, de plus en plus pâle à mesure que nous augmentons le pouvoir dispersif et le nombre des prismes.

Dans cet immense spectre de faible éclat, se trouvent les raies noires de Fraunhofer.

[illegible] état d'images monochromatiques que la

chromosphère [illegible]. Ces images sont surtout remarquables (image rouge C, [illegible] jaune D, image vert-bleu F.

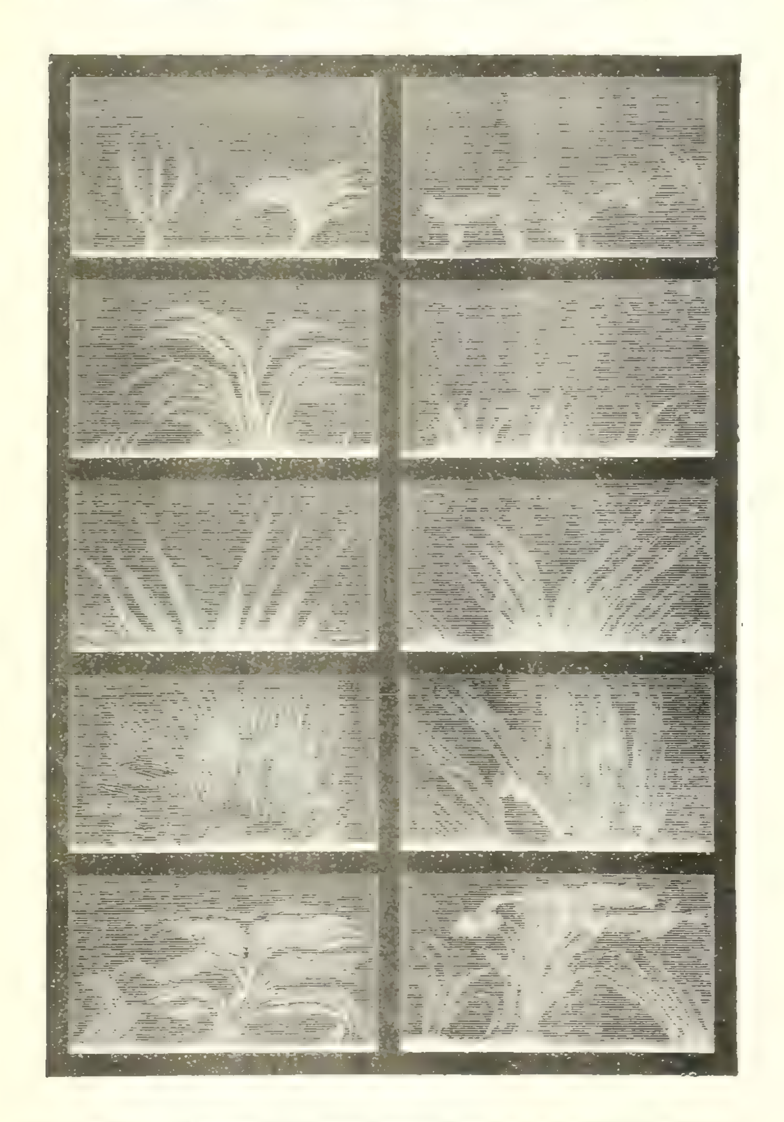


Fig. [illegible] Lockyer.

L'éclat de ces images ne change pas quand on augmente la dispersion.

L'image rouge et l'image vert-bleu tombent juste à l'endroit des raies noires du spectre continu ; elles sont très visibles (fig. 103 *bis*).

L'image jaune D_3 tombe sur un fond que l'on peut rendre aussi peu lumineux qu'on veut ; elle est, elle aussi, très visible. Les régions de la chromosphère qui n'ont pas d'hélium ne forment pas d'image jaune.

Les régions supérieures de la chromosphère renferment du calcium et donnent de très belles images violettes (K_3).

Sur le bord de l'astre, la chromosphère étudiée par ce procédé a l'aspect d'une prairie de feu d'où semblent s'élancer, avec des vitesses de plusieurs centaines de kilomètres *par seconde*, les protubérances de formes très diverses et très rapidement variables : jets, cyclones, panaches, etc.

En réalité, *on doit éviter d'amener sur la fente la moindre partie de l'image photosphérique* ; on aurait trop de lumière ; les prismes ont pour mission de disperser la lumière blanche diffuse qui éclaire la fente.

Les *spectrohéliographes* très perfectionnés, comme celui de Deslandres, permettent d'obtenir l'image de la chromosphère tout entière, couche par couche. Avec la raie K_3 du calcium (voir la note additionnelle à la fin de ce chapitre) on obtient l'image de la couche supérieure, qui est sillonnée de *longs filaments noirs* extrêmement remarquables. On n'y voit plus les taches ; mais les facules de la surface y sont encore visibles.

Dix observatoires sont munis de spectrohéliographes à enregistrement continu et automatique des diverses couches de la chromosphère et de *spectro-enregistreurs des vitesses* radiales. Les résultats obtenus sont déjà fort importants.

THÉORIES MODERNES

Nous voyons le Soleil sous la forme d'un noyau incandescent entouré d'une atmosphère qui nous semble émissive. Mais il n'est aucunement certain, ni même probable qu'il ait cette constitution. Si nous ne voyions la flamme d'une lampe qu'au travers d'un globe dépoli ou taillé à facettes, il nous serait impossible de connaître la vraie forme de la source lumineuse. Dans le cas du Soleil, la réfraction produite par les couches extérieures est capable d'incurver beaucoup les rayons lumineux et de nous montrer une photosphère à contour bien

net alors qu'il y a peut-être aucune discontinuité dans la masse solaire.

Cette idée a été développée par Schmidt et surtout par Julius.

Théorie de Julius. — La photosphère et la chromosphère ne sont que des illusions d'optique. Le Soleil est une immense masse gazeuse diffuse, dont le volume est beaucoup plus grand que celui de la sphère que nous croyons voir. La densité de cette masse gazeuse, très grande

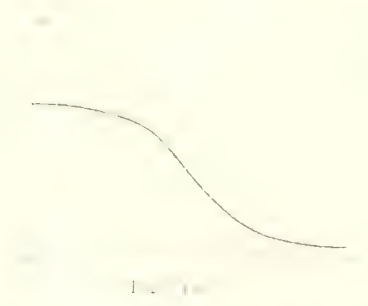


Fig. [illegible].

au centre, diminue progressivement quand la distance r au centre augmente ; la pression suit une loi analogue. L'indice de réfraction n, également. La courbe $n = f(r)$ présente d'abord un long palier, puis s'abaisse, admet un point d'inflexion et se raccorde avec Or à une très grande distance du centre (fig. [illegible]).

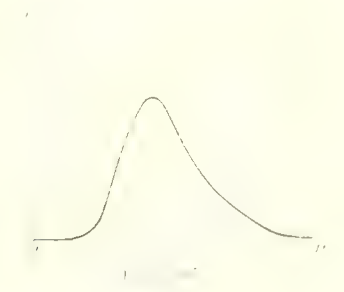


Fig. [illegible].

Soit $n' = \frac{dn}{dr}$ la dérivée de n dans la direction du rayon ; $-n'$ est positif. De la forme de la courbe $n = f(r)$ on déduit celles des courbes $-n' = \varphi(r)$ et [illegible] (fig. [illegible]).

En vertu d'un théorème connu d'optique géométrique, le rapport

$-\frac{n}{n'}$ est égal au rayon de courbure de tout rayon lumineux se propageant dans la masse et passant à la distance r du centre.

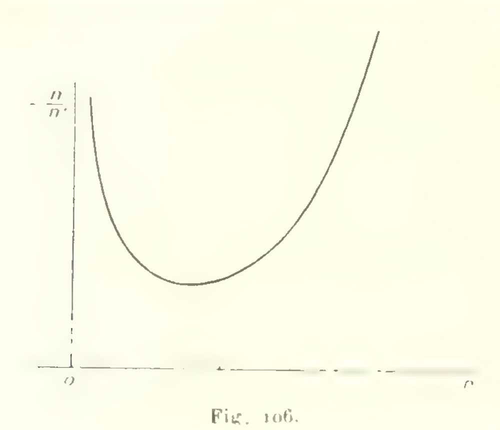


Fig. 106.

Démonstration rapide de ce théorème (fig. 107). — Soient deux rayons AA'α, BB'β appartenant à un même faisceau parallèle. La réfraction dans un milieu où l'indice n varie d'une façon continue incurve les rayons.

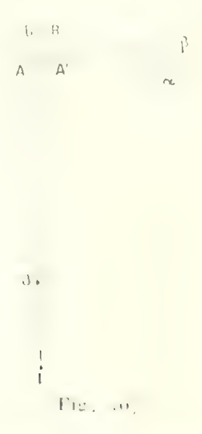


Fig. 107.

Soit I le centre de courbure correspondant au point A. Soit ρ le rayon de courbure IA. Soit O le centre du Soleil ; OA = r. Nous considérons le cas où le point O est sur IA : le rayon OA est tangent à la sphère de rayon OA. Soit AB [illegible] la distance des deux rayons. L'indice est n en A et en A' ; il est $n + \frac{dn}{dr} dr = n + n'\varepsilon$ en B et B'.

Les temps employés par la lumière pour parcourir AA′ et BB′ sont égaux (principe [illegible]), d'où :

(1) [illegible] AA′ [illegible] BB′



[illegible]

D'ailleurs :

AA′ [illegible] IA [illegible]
BB′ [illegible] IB [illegible]

d'où :

(2) [illegible] BB′ [illegible] AA′

[illegible]

Multiplions membre à membre les équations (1) et (2). Nous obtenons, toutes simplifications faites [illegible], d'où [illegible] $\frac{r}{n}$.

Application au Soleil. — Nous connaissons la forme de la courbe [illegible] (Fig. [illegible]). La droite [illegible] r coupe cette courbe en deux points, d'abscisses a et b (fig. 108).

Les sphères purement géométriques de rayons a et b divisent le Soleil en trois régions.

Occupons-nous d'abord de la région moyenne ($b < r < a$). Pour cette région, on a $\rho < r$ (fig. 109). Un rayon tel que JK, tangent à la sphère de rayon OK, a un rayon de courbure plus petit que OK ; il reste donc dans l'intérieur de la sphère et ne peut sortir. Ainsi, cette région moyenne du Soleil peut nous envoyer des rayons normaux ou directs tels que MF, mais il n'y a pas de rayons s'échappant tangentiellement d'une sphère de cette région.

Au contraire, pour les deux autres régions, la région centrale ($r < b$) et la région extérieure ($r > a$), on a $\rho > r$. Un rayon tangent à une sphère de rayon r est extérieur à cette sphère.

Ces deux régions du Soleil ont d'ailleurs des densités et des pouvoirs émissifs très différents : la densité et le pouvoir émissif de la région extérieure sont presque négligeables ; presque tout le rayonnement provient de la région centrale.

Pour plus de simplicité, cherchons la trajectoire d'un rayon venant de la Terre et entrant dans le Soleil.

Un rayon tel que TAB tangent à une très grande sphère prend une faible courbure ; il provient d'un point tel que B très éloigné du centre : c'est un rayon de faible intensité. Un rayon qui serait tangent à la sphère de rayon a tournerait indéfiniment sur cette sphère.

Considérons enfin un rayon TCDE dont la partie rectiligne TC prolongée serait tangente à une sphère de rayon légèrement inférieur à a. Ce rayon, réfracté par les couches supérieures, coupe obliquement la sphère a et décrit dans la zone moyenne une trajectoire spiralée plus ou moins longue, toujours obliquement par rapport aux rayons vecteurs passant par O. Ce rayon entre dans la zone centrale, où il devient tangent à une sphère de rayon inférieur à b. Inversement, un rayon très intense venant d'un point E de la région centrale, émis tangentiellement à la sphère de rayon OE, prend un rayon de courbure supérieur à OE, décrit une trajectoire spiralée et sort du Soleil. Il nous semble tangent à une sphère de rayon légèrement inférieur à a.

La sphère géométrique de rayon a forme donc dans la masse homogène du Soleil la limite entre les rayons très intenses venant du centre et ceux très faibles provenant de l'extérieur ; il y a entre ces deux espèces de rayons une discontinuité très forte. Nous croyons voir une photosphère de très grand éclat, de rayon a, entourée d'une gaine peu lumineuse.

En réalité, les bords si nets du disque solaire n'apparaissent que par un effet de réfraction, par un effet de « lentille en boule ».

Pseudo-émission de la chromosphère. — Soit SAT un rayon venu de la zone centrale, et qui après une trajectoire spirale est reçu par nous (fig. 110). Nous croyons voir, sur le prolongement rectiligne de ce rayon, le bord très net A de la photosphère.

Soit ST' un rayon voisin, émergeant un peu plus loin et sortant suivant une direction différente T' ; ce rayon n'est pas reçu par la Terre.

Supposons que dans la région A se trouve un prisme d'hydrogène p : ce sera par exemple un nuage d'hydrogène ayant grossièrement la forme d'un prisme ou d'une montagne, ou encore une colonne grossièrement cylindrique dont l'indice décroît à mesure qu'on s'éloigne du centre : ce qui produit les effets d'un prisme ayant son arête vers le haut.

L'hydrogène émet un certain nombre de radiations monochromatiques, portons notre attention sur la radiation rouge C, de longueur d'onde $\lambda_1 = 0{,}656$.

Le nuage p absorbe cette radiation dans le rayon SAT : d'où la raie noire de Frauenhofer. En outre, il dévie très fortement et renvoie dans

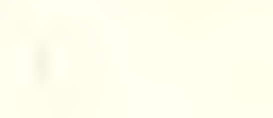


Fig. 110.

des directions très obliques les radiations de longueur d'onde voisines de λ_1 ; en effet, au voisinage d'une raie d'émission ou d'absorption, l'indice varie extrêmement vite (phénomène de la dispersion anomale) ; ces radiations manquent elles aussi dans la lumière du rayon SAT et la raie de Frauenhofer est élargie.

Le nuage p agit de même sur le rayon ST' : il envoie dans des directions obliques des radiations rouges de longueur d'onde voisines de λ_1 ; en particulier il en envoie dans la direction de la Terre.

Il nous semble alors que le nuage p est un objet lumineux ; les radiations rouges qu'il semble émettre ont presque la longueur d'onde λ_1 ; d'où la raie rouge large et déformée en forme de flamme, de panache, etc., observée pour la soi-disant chromosphère.

Les autres raies d'émission de la chromosphère et leurs formes étranges s'expliquent de la même manière.

Des changements de pression et par suite d'indice survenant à divers endroits d'une vague d'hydrogène, par exemple, produisent des dépla-

cements rapides des régions douées de la pseudo-émission. On explique ainsi les protubérances et les vitesses considérables dont elles semblent animées ; on n'est plus obligé d'admettre que la matière s'y déplace avec une vitesse de 500 ou même 800 kilomètres par seconde.

TACHES DU SOLEIL

Les taches sont souvent visibles à l'œil nu. Observée avec une forte lunette, une tache se montre formée de deux parties dont les frontières sont très marquées :

1° Une région centrale ou *ombre*, beaucoup moins brillante que la photosphère ;

2° Une région annulaire nommée *pénombre*, moins sombre, bordée à l'extérieur de brillantes facules. La pénombre est formée de longs filaments pressés les uns contre les autres et qui ressemblent à des buissons surplombant un gouffre (fig. 111). Ces filaments sont souvent



Fig. 111.

courbes en spirales indiquant un sens de rotation. L'aspect général d'une tache est celui d'un trou où la matière semble s'engouffrer en tournant. Les sens de rotation sont différents pour les deux hémisphères, comme cela a lieu pour les cyclones terrestres.

Pendant la période moyenne de sa vie, la tache est à peu près ronde. Entraînée par la rotation du Soleil, elle se présente à nous sous différents aspects ; vue de face, elle est circulaire, par exemple ; quand elle s'approche du bord, son contour paraît elliptique, et l'ombre apparaît nettement enfoncée dans la photosphère (fig. [illegible] : 1, 2, 3, 4 représentent les aspects successifs de la tache).

D'après la théorie de Julius, la tache est un tourbillon, où la force centrifuge raréfie la matière dans les régions voisines de l'axe ; au



Fig. [illegible]

point de vue optique, la tache fonctionne comme une sorte de lentille divergente ; la lumière qui manque au centre est rejetée sur les bords ; d'où l'explication de l'ombre et des facules brillantes qui entourent la tache.

La naissance d'une tache en un point de la photosphère est annoncée par une agitation violente, l'apparition de facules très vives, de points noirs, de taches grises ; puis une sorte de voile semble se déchirer et découvrir la tache.

Les taches persistent pendant un temps très variable : de quelques jours à un an et plus ; la durée moyenne de persistance est d'environ deux mois.

Il y a des taches de toutes dimensions ; la Terre entrerait facilement dans une tache de grosseur moyenne.

Les taches, en vieillissant, prennent des formes irrégulières. Quand on examine une tache un peu ancienne, on voit quelquefois des nuages de feu extrêmement brillants la traverser ; d'autres fois, on voit des éclairs ou des ponts de feu s'élancer l'un vers l'autre d'un bord à l'au-

tre de la tache ; ces ponts s'écroulent aussitôt formés, et le phénomène recommence. Enfin, la matière photosphérique envahit la pénombre, puis s'engouffre dans le trou et le comble. Une agitation violente se manifeste sur l'emplacement de l'ancienne tache ; on y voit des facules très vives ; et souvent une nouvelle tache se forme sur ce même emplacement.

Travaux de Hale. — Les plus beaux travaux sur les taches solaires ont été faits par Hale à l'observatoire du mont Wilson (1.760 m.) en Californie ; l'atmosphère au sommet de cette montagne est d'une très grande pureté et une multitude d'étoiles invisibles ailleurs y ont été photographiées.

Hale a examiné et photographié (soit en lumière blanche soit avec l'image rouge C de l'hydrogène) les images des taches fournies par un grand miroir concave de 18 mètres de distance focale.

Il a démontré que les taches sont des tourbillons dont les sens de rotation sont différents dans les deux hémisphères.

D'après cela, Hale a prévu que la lumière venant des taches devait être émise dans un champ magnétique. En effet : 1° tout corps chaud émet des électrons en grande abondance ; 2° la révolution d'une masse électrique produit les effets d'un courant, et crée un champ magnétique comme Rowland l'a démontré. Il est donc probable que dans une tache solaire existe un champ magnétique dont les lignes de force sont suivant l'axe du tourbillon. Le sens du champ doit changer avec le sens de rotation et par suite avec l'hémisphère.

Hale a alors cherché à mettre en évidence le phénomène de Zeemann dans la lumière venant des taches : les expériences de Cotton ont d'ailleurs montré que ce phénomène est observable aussi bien sur les raies noires telles que celles de Frauenhofer que sur les raies d'émission.

La lunette de Hale était installée dans une tour solide ; un grand cœlostat renvoyait les rayons solaires dans la direction de la verticale ; un objectif de 18 mètres de distance focale formait au niveau du sol une grande image, très belle et très fixe, du Soleil.

Sur cette image, dont le diamètre était environ 17 cm., les taches étaient aisément visibles ; on plaçait la fente très courte et très fine du spectroscope dans l'*ombre* d'une tache.

La lentille collimatrice du spectroscope avait 9 mètres de distance focale ; elle était placée dans un puits à température constante. Au-dessous d'elle, un puissant réseau plan de Rowland, portant 568 traits par millimètre, était disposé horizontalement ; la lumière diffractée traversait de nouveau la lentille collimatrice et venait former une série

de spectres dans le plan de la fente. C'est le spectre du troisième ordre qui était observé.

On commençait par amener la fente sur un point ordinaire de la photosphère et l'on repérait un certain nombre de raies de Fraunhofer, fines et nettes. Puis on amenait la fente sur l'ombre d'une tache. Aussitôt le phénomène de Zeemann se montrait.

Premier cas. — La tache se présente de face ; l'observation est donc faite parallèlement aux lignes de force du champ magnétique. Hale a observé dans ce cas de nombreux doublets de Zeemann. En plaçant un nicol surmonté d'une lame quart d'onde ou d'un parallélipipède de Fresnel au-dessus de la fente, il a démontré que les raies d'un doublet sont polarisées circulairement, l'une dans le sens dextrorsum, l'autre dans le sens sinistrorsum : pour une certaine position du nicol, la composante dextrorsum est seule visible ; pour la position perpendiculaire, la composante sinistrorsum est seule visible.

D'ailleurs, comme la composante de plus petite longueur d'onde tourne dans le sens du courant magnétisant, le sens de rotation de la tache se trouvait ainsi décelé. C'était bien le sens observé ; et ce sens change avec l'hémisphère.

Hale a mesuré l'écart des doublets de Zeemann, et en a déduit l'intensité du champ magnétique dans les taches : le plus grand champ ainsi observé a été 4 500 gauss.

Comme cela a lieu sur la Terre, il y a des raies solaires qui sont insensibles au champ magnétique ; d'autres qui présentent des décompositions compliquées. Pour les raies d'une même série, l'expression $\frac{\delta}{H\lambda^2}$ reste constante.

Deuxième cas. — La tache est sur le bord du Soleil ; l'observation est donc faite perpendiculairement à l'axe de la tache, c'est-à-dire perpendiculairement au champ magnétique.

Hale a observé dans ce cas de nombreux triplets de Zeemann. En plaçant un nicol au-dessus de la fente, il faisait apparaître successivement soit la raie centrale A_2 vibrant parallèlement aux lignes de force, soit les deux raies A', I' vibrant perpendiculairement aux lignes de force. Toutes les particularités observées sur la Terre ont été retrouvées.

Troisième cas. — L'axe de la tache fait un angle θ quelconque avec le rayon visuel Soleil-Terre.

Dans ce cas, la théorie apprend que l'on a un triplet : la raie centrale A_2 polarisée rectilignement et vibrant parallèlement aux lignes de force est d'autant plus affaiblie que l'angle θ est plus petit ; les deux composantes extérieures sont polarisées elliptiquement : les

deux ellipses sont égales et parcourues l'une dans le sens dextrorsum, l'autre dans le sens sinistrorsum ; les grands axes des ellipses sont perpendiculaires aux lignes de force. Lorsque θ tend vers zéro, ces ellipses deviennent les cercles du doublet normal. Les expériences de Zeemann ont confirmé ces prévisions de la théorie dans le cas des flammes très peu émissives. Les phénomènes sont plus compliqués dans le cas des flammes très riches en sels métalliques : le phénomène n'est plus symétrique par rapport à la raie centrale. Pratiquement, il existe deux domaines séparés par une valeur critique θ_1 de l'angle θ : pour $\theta < \theta_1$, on a sensiblement le doublet normal ; pour $\theta > \theta_1$, le phénomène ressemble beaucoup à l'« effet transversal » $\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right)$.

Hale a assisté à la succession de toutes les phases intermédiaires entre les cas du doublet et du triplet normaux en suivant les taches solaires dans leur déplacement.

Somme toute, il a prouvé que la lumière venant des taches présente le phénomène de Zeemann exactement tel qu'on l'observe sur la Terre.

Périodicité des taches. — Les taches sont nombreuses à certaines époques, rares à d'autres ; les époques des maxima des taches sont séparées par des intervalles égaux ; la période est d'environ onze ans et un peu plus d'un mois. Après un maximum, se produit, six ans et demi après, un minimum ; environ quatre ans et demi après, a lieu le maximum suivant. Il semble d'ailleurs y avoir une autre période d'environ cinquante ans superposée à celle-ci.

On cherche depuis longtemps à mettre en évidence l'influence du nombre des taches, de la violence des mouvements de la chromosphère, etc., sur les phénomènes terrestres : orages, pluies, grandes chaleurs, tremblements de terre, etc. Cette question est loin d'être résolue. Il est cependant très probable que les aurores boréales et les orages magnétiques sont en rapport avec les mouvements tourbillonnaires observés dans le Soleil.

NOTE I

SUR LES RAIES H ET K DE FRAUENHOFER

Les raies les plus fortes et les plus larges du spectre solaire sont les raies H et K du *calcium* dont les longueurs d'ondes sont :

(Raie H) $\lambda = 0,39686$

(Raie K) $\lambda = 0,39338$

Ces raies sont donc à la limite du violet et de l'ultra-violet, dans une

région où les plaques photographiques ordinaires sont très sensibles. Elles ont été étudiées par Deslandres. Elles présentent en leur milieu une ligne brillante centrale nommée H_2 pour l'une et K_2 pour l'autre ; du moins il en est ainsi sur les taches. Sur le disque, la raie brillante est elle-même divisée en deux parties par une fine raie noire nommée H_3 pour l'une et K_3 pour l'autre. En définitive, la raie K (par exemple) se compose de la raie noire centrale K_3, du doublet brillant K_2 qui encadre K_3 et d'un doublet obscur nommé K_1 qui encadre K_2.

La raie brillante K_2 est due à des vapeurs lumineuses de calcium ; ses composantes se prolongent exactement en dehors du disque par deux raies chromosphériques. Les images obtenues avec la raie K_2 représentent une couche brillante de la chromosphère.

La raie K_3, comme toutes les raies noires, ne paraît noire que *par contraste* : en réalité elle est un peu lumineuse, et sa lumière provient de nuages de calcium très élevés. Nous avons dit ci-dessus que l'image de la chromosphère donnée par cette raie K_3 a été étudiée par Deslandres et combien elle est remarquable.

Le spectrohéliographe employé par Deslandres comporte trois fentes étroites : la première fente est placée sur l'image solaire, qu'elle balaie ; un premier spectrographe donne un spectre qui tombe sur un écran ; la seconde fente, percée dans cet écran, isole exactement la raie K_3 : pour éliminer la lumière diffuse qui, en même temps que K_3, l'illumine, on a recours à une nouvelle dispersion par un second spectrographe : la troisième fente isole dans le spectre ainsi formé la raie K_3. De plus, l'éclat du spectre continu superposé à la lumière monochromatique chromosphérique est encore beaucoup diminué par cette seconde dispersion. La plaque photographique est placée derrière la troisième fente ; elle se déplace en même temps que la première fente et l'image des nuages supérieurs du calcium de la chromosphère entière est ainsi enregistrée.

Le même appareil peut servir, bien entendu, pour n'importe quelle raie noire ou partie de raie noire.

Enregistrement des vitesses radiales (Deslandres). — On ouvre largement la seconde fente et l'on photographie une étroite portion du spectre comprenant la raie K. On mesure les déplacements de la raie brillante K_2 par rapport aux fines raies du spectre. On obtient ainsi la vitesse radiale de la vapeur de calcium à l'endroit du disque solaire correspondant à la position de la première fente. Après avoir fait une photographie instantanée, on masque la plaque, on déplace la première fente sur l'image solaire et l'on fait une nouvelle photographie. Les photographies sont prises à des intervalles de temps égaux.

On enregistre ainsi la distribution des vitesses radiales des nuages de calcium sur le disque solaire.

NOTE II

SUR LA CONTRACTION ET LE RAYONNEMENT DU SOLEIL

Supposons que la température absolue T, la pression p, la densité ρ soient, en tout point du Soleil, uniquement fonction de la distance r au centre O. Soit ε la constante de la gravitation (voir tome I) ; $\varepsilon = \frac{1}{15 . 10^6}$ C. G. S.

Soit f la force de gravitation appliquée à 1 cm³, de masse ρ, situé à la distance r du centre. Soit m la masse enfermée dans la sphère de rayon r ; seule cette masse agit sur la petite masse ρ considérée ; et elle agit comme si la masse m était concentrée en O :

$$f = \varepsilon\rho \frac{m}{r^2}.$$

D'ailleurs, $f = -\frac{dp}{dr}$ (1), le Soleil étant fluide.

D'où l'équation :
$$\frac{dp}{dr} = -\varepsilon\rho \frac{m}{r^2} \qquad (1)$$

Travail des forces de gravitation. — Les diverses masses qui constituent actuellement le Soleil étant d'abord supposées à l'infini, soit $\mathcal{C}$ le travail total que les forces de gravitation ont exécuté lors de la formation du Soleil ; $\mathcal{C}$ ne dépend pas des chemins que les diverses particules ont suivi.

La sphère de rayon r, de masse m étant supposée formée, crée le potentiel newtonien $\frac{\varepsilon m}{r}$ en tout point de sa surface. Quand une masse

(1) C'est l'une des équations fondamentales de l'hydrostatique. On peut l'écrire :

$$(p + dp)ds - pds + fdrds = 0.$$

Elle exprime qu'un cylindre droit infiniment délié de base ds, de longueur dr, d'axe dirigé vers le centre, est en équilibre sous l'action : 1° de la pression $-pds$ sur la base intérieure ; 2° de la pression $(p + dp)ds$ sur la base extérieure ; 3° des pressions latérales, qui s'entre-détruisent ; 4° de la force $fdv = fdrds$ appliquée au volume dv.

supplémentaire dm venant de l'infini tombe sur la sphère, le travail total des forces de gravitation appliquées à dm est $\frac{\varepsilon m}{r}\,dm = d\Omega$. Cette masse dm forme une couche uniforme d'épaisseur dr, on a donc

$$d\Omega = \frac{\varepsilon m}{r}\,4\pi r^2 \rho\, dr\,;$$

cette expression se transforme au moyen de l'équation (1)

$$d\Omega = -4\pi r^3\, dp,$$

d'où :

$$\Omega = -4\pi\int_{p_0}^{0} r^3\, dp = 4\pi\int_{0}^{p_0} r^3\, dp,$$

p_0 désignant la pression au centre.

Quand le Soleil se contracte, la somme des travaux des forces de gravitation est égale à la variation de la fonction Ω ; une partie du travail ainsi exécuté sert à augmenter l'énergie interne U de la masse ; l'autre partie est équivalente à la chaleur rayonnée.

Expression de l'énergie interne. — Supposons que le gaz qui constitue le Soleil soit à l'état parfait ; soient C et c ses deux chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant. Posons :

$$\gamma = \frac{C}{c}, \qquad \alpha = \frac{c}{C - c}.$$

L'équation caractéristique des gaz parfaits est :

$p = \frac{E(C-c)T}{v} = E(C-c)\rho T$ (E, équivalent mécanique de la calorie).

L'énergie interne est, à une constante près, par gramme de matière :

$$EcT = Ec\,\frac{p}{E(C-c)\rho} = \alpha\frac{p}{\rho}.$$

L'énergie interne de la masse comprise entre les sphères de rayons r et $r + dr$ est :

$$\alpha\frac{p}{\rho}\,4\pi r^2 \rho\, dr = dU.$$

L'énergie interne du Soleil est, à une constante près :

$$U = 4\pi\alpha\int_0^R p r^2\, dr,$$

R désignant la distance à laquelle il n'y a plus de matière.

D'ailleurs :

$$\int_0^R p\, r^2\, dr = \left[\frac{1}{3} p r^3\right]_0^R - \int_P^0 \frac{1}{3} r^3\, dp.$$

Pour $r = 0$, $\frac{1}{3} p r^3 = 0$; pour $r = R$, $p = 0$: le crochet est nul ; donc

$$U = \frac{4}{3}\pi \int_0^P r^3\, dp = \frac{2}{3}\,\mathcal{C}.$$

Expression de l'énergie rayonnée. — L'énergie rayonnée $\mathcal{E}$ est égale à la variation de la fonction $(\mathcal{C} - U)$.

Si l'on avait $\gamma = \frac{4}{3} = 1{,}33$, on aurait $\mathcal{C} = U$; $\mathcal{E} = 0$, ce qui est faux.

γ est donc supérieur à 1,33. Si l'on avait $\gamma = 1{,}4$, $\mathcal{E}$ serait les $\frac{16}{100}$ de $\mathcal{C}$.

Pour aller plus loin, il est nécessaire d'écrire une relation entre p et ρ.

Théorie de Lane. — Des courants brassent la masse solaire ; l'équilibre ne doit pas être altéré par la circulation *adiabatique* d'une partie de la matière (équilibre convectif ou adiabatique).

Le gaz [illegible] étant supposé parfait, on écrit donc l'équation des adiabatiques :

$$p = k\rho^\gamma \; ; \quad \text{d'où :} \quad \frac{dp}{p} = \gamma\frac{d\rho}{\rho}.$$

Cette équation différentielle constitue avec l'équation (1) :

$$\frac{dp}{dr} = -\varepsilon\rho\frac{m}{r^2}$$

et [illegible] l'équation qui donne l'expression de dm :

$$dm = 4\pi r^2 \rho\, dr$$

un système qui permet de déterminer les trois fonctions de r :

$$m, \rho, p.$$

Les calculs ont été exécutés en choisissant pour γ tantôt la valeur [illegible]

Les résultats numériques ne pouvant inspirer confiance, cherchons seulement le sens des phénomènes.

Les équations différentielles ne changent pas si l'on remplace : r par $\frac{r}{\lambda}$, ρ par $\rho\lambda^3$, p par $p\lambda^4$, m restant invariable.

Si le rayon de la sphère diminue, la densité croît comme $\frac{1}{r^3}$, la pression croît comme $\frac{1}{r^4}$.

La température absolue, donnée par la relation $T = \frac{p}{R\rho} = C^{te} \cdot \frac{p}{\rho}$, croît donc comme $\frac{1}{r}$.

La masse qui se contracte se réchauffe.

On arriverait à la conclusion contraire si la masse rayonnante était un gaz très éloigné de l'état parfait, et *a fortiori*, un liquide ou un solide.

Théorie d'Emden. — Les courants qui brassent la masse solaire ramènent à l'intérieur du Soleil les masses qui se sont refroidies en rayonnant, et font remonter vers la surface les masses intérieures très chaudes.

Si le Soleil ne tournait pas, ces courants seraient radiaux. Mais il tourne, et il en résulte, d'après un théorème dû à Helmholtz, une division de la masse.

On part des hypothèses suivantes :

Les lois des gaz sont applicables. Le frottement est négligeable.

La masse solaire est, soit la masse gazeuse et diffuse des théories de Schmidt et Julius, soit la masse bien délimitée par la photosphère de l'ancienne théorie.

D'après le théorème d'Helmholtz, une telle masse en rotation autour d'un axe Δ se divise nécessairement en couches de densités différentes, tournant toutes autour de l'axe Δ, mais avec des vitesses angulaires différentes. Elles sont séparées par des surfaces nommées *surfaces de discontinuité*.

Emden a calculé la forme de ces surfaces, qui ressemblent à des hyperboloïdes de révolution à une nappe. Leurs intersections avec la photosphère sont des cercles centrés sur Δ ; ce sont les *parallèles de discontinuité*.

Des vagues sont produites par le frottement de ces couches animées de vitesses différentes ; elles se propagent dans les surfaces de discontinuité, deviennent de plus en plus abruptes à mesure qu'elles s'éloignent du centre ; elles finissent par déferler en formant des tourbillons dont les axes sont tangents aux surfaces de discontinuité. Ces tourbillons provoquent

le mélange de deux couches contiguës et la formation de deux nouvelles surfaces de discontinuité.

Les surfaces de discontinuité changent donc souvent de place.

La chromosphère serait la partie du Soleil extérieure à la sphère critique de Schmidt et remplie des tourbillons en question; les « brins d'herbe », les protubérances peuvent être ainsi expliqués. Les vastes cyclones qui constituent les taches résultent aussi du frottement mutuel des couches de discontinuité.

CHAPITRE XII

RADIATIONS ÉMISES OU RÉFLÉCHIES PAR LES ASTRES

Spectroscopes astronomiques. — Les spectroscopes employés pour les étoiles se montent sur les lunettes astronomiques ; on peut adopter un grand nombre de dispositifs (Voir Salet, *Spectroscopie astronomique*, 1909). Pour les observations précises il est indispensable de maintenir les prismes à température rigoureusement constante. L'image de l'étoile donnée par l'objectif astronomique est d'autant plus brillante que l'objectif est plus large ; elle tombe sur la fente du spectroscope. On peut d'ailleurs supprimer la fente, et transformer l'image presque ponctuelle de l'étoile en une petite droite au moyen d'une lentille cylindrique. On peut aussi placer un large prisme avant l'objectif de la lunette ; on obtient ainsi dans le plan focal, directement, le spectre de l'étoile, c'est-à-dire autant d'images de l'étoile qu'il y a de radiations monochromatiques dans la lumière émise.

Pour les planètes, il faut employer un spectroscope à fente ; chacune des parties de l'image de la planète vient à son tour sur la fente.

Spectre de la Lune. — Le spectre de la Lune est *identique*, à l'intensité près, au spectre solaire. Aucune trace d'absorption par une atmosphère n'a pu être décelée. Certaines régions du sol lunaire nommées *mers* polarisent partiellement la lumière solaire qu'elles nous renvoient.

Spectre de Vénus. — Le spectre de Vénus est identique au spectre solaire ; quelques légères bandes d'absorption s'y remarquent parfois, décelant l'existence d'une atmosphère de même nature que celle de la Terre, mais traversée sous une faible épaisseur : il est possible que la lumière solaire se réfléchisse sur une couche de nuages élevés.

Spectre de Mars. — Ce spectre ne diffère du spectre solaire que par le renforcement de quelques lignes d'absorption, indiquant l'existence d'une atmosphère semblable à l'atmosphère terrestre.

Spectre de Jupiter. — Le spectre de Jupiter présente, en plus des raies de Frauenhofer, une série de bandes d'absorption dont cinq sont particulièrement remarquables. Elles ne correspondent pas aux gaz ou vapeurs de notre atmosphère. La plus remarquable est la raie λ [illegible] 0,618 étudiée par Huggins et Vogel : elle ne se rapporte à aucun corps absorbant connu. Les *bandes équatoriales* de la planète présentent une forte absorption dans le bleu et le violet.

Spectre de Saturne. — Le spectre de Saturne est semblable à celui de Jupiter. Pour toute la planète, mais surtout pour la bande équatoriale, il y a une forte absorption dans le bleu et le violet. Les bandes d'absorption de la vapeur d'eau sont plus marquées que dans le spectre de Jupiter.

Le spectre des anneaux de Saturne ne montre aucune des raies d'absorption qui sont si visibles dans le spectre de la planète. Les anneaux n'auraient donc pas d'atmosphère. Du déplacement des raies spectrales on déduit, par la formule de Doppler-Fizeau, les vitesses des bords des anneaux : c'est le bord intérieur qui va le plus vite. Les anneaux ne peuvent donc être rigides ; on doit les supposer formés de corpuscules séparés.

Spectres d'Uranus et de Neptune. — Le spectre d'Uranus présente une série de bandes sombres bien plus visibles que les raies de Frauenhofer ; parmi elles, se trouvent les cinq bandes de Jupiter. Le spectre de Neptune ressemble à celui d'Uranus. Les raies noires correspondant à l'hydrogène et à l'hélium (F, D et autres) sont très visibles dans ces deux spectres. Les bandes de Neptune sont plus intenses que celles d'Uranus.

Spectres des comètes. — Les spectres des comètes sont dissemblables ; à côté d'un faible spectre continu, on y remarque des bandes brillantes et des raies brillantes. Les premières sont presque identiques à celles que donnent les *hydrocarbures* (spectre de l'acétylène et d'un grand nombre d'autres hydrocarbures très raréfiés parcourus par les décharges électriques) et le *cyanogène*. Trois de ces bandes sont particulièrement remarquables (jaune, verte et bleue) ; elles sont limitées [illegible] du rouge par un bord très net ou tête, acquièrent un peu

plus loin leur maximum d'intensité et vont en s'estompant vers le violet. Les longueurs d'onde de leurs têtes sont : 0,5633, 0,5165, 0,4737. Les raies brillantes n'existent que dans les spectres de quelques comètes ; les plus visibles sont d'habitude les raies du sodium.

Spectres des étoiles. — Il existe plusieurs classifications des spectres stellaires ; elles sont presque toutes inspirées par certaines hypothèses cosmogoniques. Nous n'indiquerons que celle de Vogel, et très sommairement.

Classe I_a. — Les raies noires de l'hydrogène sont très nettes, surtout C et F. Dans quelques étoiles, elles sont seules visibles ; dans d'autres, elles sont accompagnées de quelques lignes métalliques. Les longueur d'ondes des raies observées pour l'hydrogène sont données par la formule de Balmer :

$$\lambda = 0{,}3646 \ [illegible]$$

où a est un nombre entier et n un numéro d'ordre. Pickering a découvert une étoile (ζ Poupe) dont le spectre renferme une série de raies noires qu'il n'est possible d'attribuer qu'à l'hydrogène (1). La formule ci-dessus s'applique encore à ces raies en faisant $a = 0{,}5$. On suppose que les étoiles du genre ζ Poupe sont portées à une température extrêmement élevée.

Comme types d'étoiles de la classe I_a citons α Lion (Régulus), β Balance ; Sirius et Véga, dont les spectres renferment, en plus des raies de l'hydrogène, certaines raies du fer ; Procyon, dont le spectre est encore plus riche en raies.

Classe I_b. — Le type des étoiles de la classe I_b est Rigel (β Orion). Plusieurs étoiles de la constellation d'Orion, notamment ε, en font partie. Citons encore α Cygne, etc. Les raies noires caractéristiques des spectres de ces étoiles ont été longtemps appelées « lignes d'Orion » ; ce sont des raies de l'*hélium*. Les lignes de l'hydrogène sont aussi fortes que celles de l'hélium ; quelquefois (ε Orion) ce sont celles de la série de Pickering. Quelques raies du magnésium sont visibles. Ces étoiles, dites *étoiles à hélium*, sont probablement à très haute température.

Classe I_c. — Les plus belles étoiles de cette classe sont β Lyre et γ Cassiopée. Leur spectre est continu et présente les lignes *brillantes* de l'hydrogène et de l'hélium (D_3). Quelques raies noires peuvent être

(1) Fowler vient de découvrir [illegible] presque [illegible] les raies de Pickering [illegible] spectre des mélanges d'hydrogène et d'[illegible] [illegible] par [illegible] décharges condensées.

observées. On suppose que ces étoiles sont entourées d'une atmosphère émissive très étendue.

Dans quelques cas, les premières lignes de l'hydrogène sont brillantes et les autres noires ; ainsi, pour γ Cassiopée, les raies de l'extrême ultra-violet sont noires, pour γ Argus, ζ Taureau, la raie rouge seule est brillante, les autres sont noires. Ce fait qui, au premier abord, peut paraître en contradiction avec la loi de Kirchhoff, a reçu une explication satisfaisante (voir Salet, *loc. cit.*).

Classe II_a. — Cette classe renferme un grand nombre d'étoiles ayant le même spectre que le Soleil. Citons par exemple : la Chèvre, Aldébaran, Arcturus, Pollux, l'étoile polaire.

Ainsi le spectre de la Chèvre (α Cocher) coïncide ligne pour ligne avec celui du Soleil, et les intensités relatives des lignes sont les mêmes pour les deux astres dans les régions spectrales les mieux étudiées.

Pour d'autres étoiles, on note de légères différences avec le Soleil au point de vue de la largeur ou de la force des raies de Frauenhofer. Les raies noires peuvent devenir assez larges (α Grande Ourse) pour qu'on puisse presque les considérer comme des bandes. Les raies de certains éléments importants tels que l'hydrogène, peuvent manquer, etc.

Classe II_b (Étoiles de Wolf-Rayet). — Ce groupe comprend quelques petites étoiles de la voie Lactée, notamment trois étoiles du Cygne. Leur spectre renferme à la fois des lignes brillantes, des lignes sombres et des bandes sombres. Les lignes brillantes appartiennent, les unes à l'hydrogène et à l'hélium, les autres à des éléments inconnus. On suppose que, de toutes les étoiles, celles de la classe II_b sont les plus chaudes.

Classe III_a. — La plus belle des étoiles de ce groupe est Bételgeuse (α Orion). On remarque dans le spectre beaucoup de fines raies noires et des bandes d'absorption intenses dégradées vers le rouge et terminées nettement vers le violet ; ces bandes caractérisent des combinaisons chimiques, surtout l'*oxyde de titane*. Les raies du spectre solaire se retrouvent, mais renforcées, élargies. Ces étoiles ont une couleur rougeâtre et sont très probablement moins chaudes que notre Soleil. Hale a signalé de frappantes analogies entre leur spectre et celui des taches solaires.

L'étoile variable Mira-Ceti a un spectre assez différent de celui des autres étoiles de la classe III_a : plusieurs lignes brillantes (violettes et ultra-violettes) de l'hydrogène s'y montrent.

Classe III_b. — Ce groupe se compose de petites étoiles rouges dont les spectres renferment de larges bandes d'absorption identiques à

celles des hydrocarbures et du cyanogène. Les bandes se terminent nettement vers le rouge et s'estompent vers le violet. Leur coïncidence avec celles des hydrocarbures est frappante. En outre, de nombreuses raies noires du calcium et de quelques autres métaux se voient ; d'après leur aspect, on peut supposer que les étoiles de la classe III *b* sont peu chaudes. Beaucoup de raies brillantes sillonnent ces spectres (Hale).

Température des étoiles. — Lockyer pense qu'une étoile passe deux fois par la même température : tirée d'une nébuleuse très froide, l'étoile se condense et s'échauffe jusqu'à une température excessivement élevée ; les raies de l'hydrogène et de l'hélium apparaissent les premières, puis les raies *protométalliques* caractéristiques des très hautes températures se montrent (par exemple, la série de Pickering). Ensuite l'astre se refroidit, son spectre se charge des raies des métaux lourds, puis devient un spectre de bandes et enfin l'étoile s'encroûte et cesse de briller. Lockyer classe les étoiles de cette manière : parmi les groupes où la température croît, citons les groupes antarien, aldébarien, polarien, rigélien, taurien, crucien ; le type argonien comprend les étoiles à leur maximum de température ; parmi les groupes où la température s'abaisse citons les groupes algolien, markabien, sirien, procyonien, arcturien ou solaire, piscien (classe III *b* de Vogel).

Nordmann a récemment cherché à mesurer les températures des étoiles en observant la position du maximum d'émission dans le spectre et en appliquant la loi de Wien sur les corps noirs. Les résultats de ses mesures sont assez d'accord avec la classification de Lockyer.

Type antarien (2.870°) ; aldébarien (4.260°), polarien (6.000° environ) ; crucien (15.000°), taurien (extrêmement élevée), algolien (15.000 environ), sirien (13.000° environ), soleil (5.320°), etc.

Spectre des nébuleuses résolubles. — Les nébuleuses résolubles ou les amas d'étoiles donnent un spectre continu où l'on ne distingue aucun détail par suite de la superposition des spectres de la multitude d'étoiles de l'amas.

Spectre des nébuleuses. — Les nébuleuses gazeuses, qui comprennent de grandes nébuleuses comme celle d'Orion et la plupart des nébuleuses planétaires, donnent un spectre formé de quelques lignes brillantes relativement très visibles (le spectre est souvent plus visible que la nébuleuse). Ces lignes appartiennent à l'hydrogène (ligne vert-bleu et ligne indigo), et à l'hélium (D_3). En outre une brillante raie verte caractéristique des nébuleuses ($\lambda = 0\mu,5007$) et quelques autres

raies, également fines et bien délimitées, apparaissent toujours ; elles ne se rapportent à aucun élément connu.

Spectre des étoiles nouvelles. — Les étoiles nouvelles présentent d'habitude un spectre continu traversé de lignes brillantes (hydrogène, hélium, quelquefois magnésium, calcium, fer, etc.) ; ces lignes ont une structure tourmentée ; la raie caractéristique des nébuleuses apparaît bientôt, puis domine toutes les autres ; en général, le spectre observé finalement est un spectre de nébuleuse.

Application du principe de Doppler-Fizeau Mesure des vitesses radiales des astres. — Cette question est traitée tome III.

Le bleu du ciel. — Lord Rayleigh a montré que la couleur bleue du ciel est due à la diffraction de la lumière solaire par une multitude de particules opaques de très petit diamètre ; ces particules, qui pourraient être solides ou liquides, sont dans la théorie de lord Rayleigh, *les molécules* des gaz de l'air. A tous points de vue coloration, polarisation la lumière du ciel, par un jour sans nuages, est identique à celle qui est diffusée par un milieu trouble éclairé latéralement. Nous avons déjà dit que de l'étude de cette lumière on peut déduire la valeur de la constante d'Avogadro.

CHAPITRE XIII

NOTIONS SOMMAIRES SUR L'ÉMISSION DES GAZ

Nous avons [illegible] les gaz ; [illegible] questions [illegible]

Cette étude fait d'ailleurs tous les jours des progrès ; comme il y aura peut-être lieu, dans les éditions suivantes, de modifier de fond en comble le présent chapitre, [illegible] quelques-uns des faits les plus connus.

La notion de corps pur [illegible] particulièrement ceux que J.-J. Thomson [illegible] à propos de ses *rayons positifs* [illegible] un gaz comme l'hydrogène dans un tube de Crookes, est [illegible] *mélange*. On y trouve des [illegible] neutres (H), des molécules [illegible] négative [illegible] les autres deux fois la charge positive [illegible] L'oxygène est un mélange d'atomes O, de molécules O^2, O^3, O^n, de ces atomes ou molécules portant les uns la charge [illegible], les autres la charge [illegible] deux fois, ou trois fois cette charge, etc.

En réalité, le spectre d'un corps [illegible] six, dix spectres, suivant les conditions de l'expérience.

C'est un [illegible] telle prédomine suivant les circonstances. Les longueurs d'onde des raies d'une même série [illegible] se correspondent souvent. Le phénomène de Zeeman [illegible] même manière toutes les raies d'une série et d'une autre manière les raies d'une autre série.

Les lois simples sont relatives, non aux longueurs d'onde, mais aux *fréquences*. Ainsi, Ritz a énoncé la loi suivante : par l'addition ou la soustraction des fréquences de deux lignes ou séries observées, on obtient la fréquence d'une nouvelle ligne ou série de lignes.

Les spectres des corps composés sont encore plus compliqués et d'aspect encore plus variable suivant les circonstances. Ainsi, le spectre du fluorure de silicium parcouru par des étincelles non condensées est un beau spectre de bandes, dû à la combinaison SiF^4 ; si les étincelles sont condensées, et par conséquent beaucoup plus chaudes, on voit les raies du fluor et celles du silicium.

Nous avons déjà parlé de l'émission purement thermique et de la fluorescence des gaz. En dehors de ces deux cas, les spectres des gaz et des vapeurs s'observent en plaçant les substances à étudier dans les flammes, dans les tubes de Geissler, dans l'arc, dans l'étincelle (voir Urbain, *Introduction à l'étude de la spectrochimie*).

Les spectres de flamme sont les plus pauvres en raies ; ainsi, dans la flamme du bec Bunsen, le sodium ne donne que la double raie D, tandis que dans un tube de Geissler ou dans l'arc, il en donne un bien plus grand nombre.

Les spectres d'arc sont plus riches en raies. Les spectres d'étincelles sont les plus riches ; ils varient d'aspect quand la self-induction du circuit de décharge varie (Hemsalech).

De Gramont a étudié les *raies ultimes* des spectres. Si, dans un mélange, on réduit de plus en plus la teneur en un certain corps, le spectre de ce corps s'affaiblit ; les raies disparaissent les unes après les autres. Les raies ultimes, qui ne sont pas nécessairement les plus fortes du spectre complet, sont aussi celles qui persistent quand on augmente la self-induction du circuit de l'étincelle. Ce sont les raies du spectre de flamme.

Spectre de l'hydrogène. — Il existe au moins deux spectres de l'hydrogène. La série la plus importante se compose des raies suivantes :

H_α	(raie C de Frauenhofer)	rouge-feu	($\lambda = 0\mu,656$)
H_β	(raie F de Frauenhofer)	vert-bleu	($\lambda = 0\mu,486$)
H_γ	(G' de Frauenhofer)	indigo	($\lambda = 0\mu,434$)
H_δ		violet	($\lambda = 0\mu,410$)
H_ε		violet extrême	($\lambda = 0\mu,397$)

et d'une nombreuse série de raies ultra-violettes. Les longueurs

d'onde de ces raies sont très exactement données par la formule de Balmer :

[illegible]

où n prend successivement [illegible]

Nous avons parlé dans le précédent chapitre de la série de Pickering où l'entier n est remplacé par un entier plus [illegible]

En outre, l'hydrogène donne un spectre nommé spectre secondaire qui se compose d'une multitude de raies. On l'avait attribué à des impuretés ; mais, d'après les [illegible] Duf[illegible], ce spectre appartient bien à l'hydrogène.

Spectre de l'helium. — Il comprend un grand nombre de raies dont la plus importante est la raie jaune D[illegible] [illegible]

Spectres des metalloïdes. — Ces spectres sont compliqués : un même corps peut donner soit plusieurs séries de raies, soit un ou plusieurs spectres de bandes.

Spectres des métaux alcalins. — La série principale du spectre d'un métal alcalin est une série de *doublets* ; dans un doublet, c'est d'habitude la composante la plus réfrangible qui est la plus forte.

Cette série principale est accompagnée :

1° d'une série de doublets, dite *diffuse* ou *nébuleuse*, ou première série secondaire ;

2° d'une série de doublets, dite [illegible], ou deuxième série secondaire.

Dans les deux séries secondaires, la différence des fréquences des raies d'un doublet est constante et égale à celle qu'on observe pour le premier doublet de la série principale.

Kayser et Runge ont découvert des formules analogues à la formule de Balmer, qui relient les longueurs d'onde des raies d'une même série, par exemple la formule

$$\frac{1}{\lambda_n} = A - B[illegible] - C[illegible]$$

relie les [illegible] de huit raies du lithium.

La différence des fréquences des raies des doublets d'une même série est constante ; elle est proportionnelle *au carré du poids atomique*. Les doublets du lithium sont tellement serrés [illegible]

les dédoubler d'employer des spectroscopes extrêmement puissants. Au contraire, ceux du cæsium, par exemple sont fort larges.

Voici les longueurs d'onde des raies les plus visibles :

Sodium : D_1 : 0μ,5896 (D_2 : 0μ,5890).
Potassium : 0μ,768 (rouge sombre) ; 0μ,404 (violet, raie faible).
Rubidium : 0μ,780 et 0μ,795 (rouge) ; 0μ,4202 et 0μ,4216 (violet).
Cæsium : 0μ,4556 et 0μ,4597 (bleu).
Lithium : 0μ,6706 (rouge, raie très brillante et très persistante)
0μ,4604 (bleu ; raie du spectre d'étincelles).

Spectres des autres métaux. — Des *séries de triplets* s'observent souvent. Soient ν_1 et ν_2 les différences des fréquences des composantes 1 et 2 d'une part, 2 et 3 de l'autre, dans un même spectre, ν_1 et ν_2 sont approximativement constants. Souvent, ν_1 diffère peu du double de ν_2 (*Exemples* : magnésium : $\nu_1 = 4$; $\nu_2 = 2$; zinc : $\nu_1 = 39$; $\nu_2 = 18$; cadmium : $\nu_1 = 117$; $\nu_2 = 55$). Les nombres ν_1 et ν_2 croissent un peu plus vite que le carré des poids atomiques. Cette règle (Rydberg, Runge et Kayser) s'applique aux cinq premières sections de la classification de Mendeleeff (métaux alcalins, alcalino-terreux, Cu, Ag ; Zn, Cd, Hg ; Al, In, Tl, Ga). Le poids atomique du radium a pu être ainsi déterminé à un centième près environ.

TABLE DES MATIÈRES

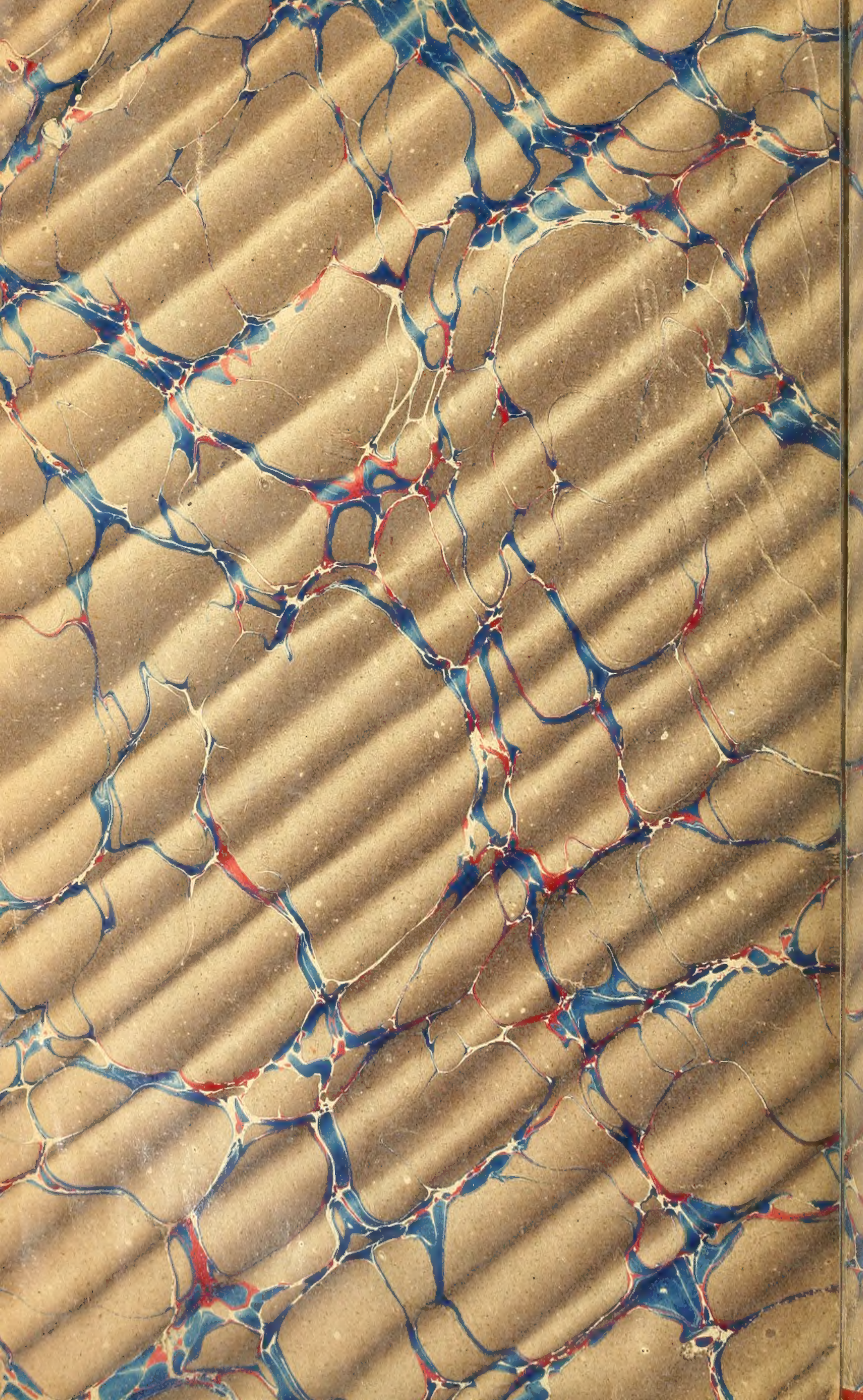
PREMIÈRE PARTIE

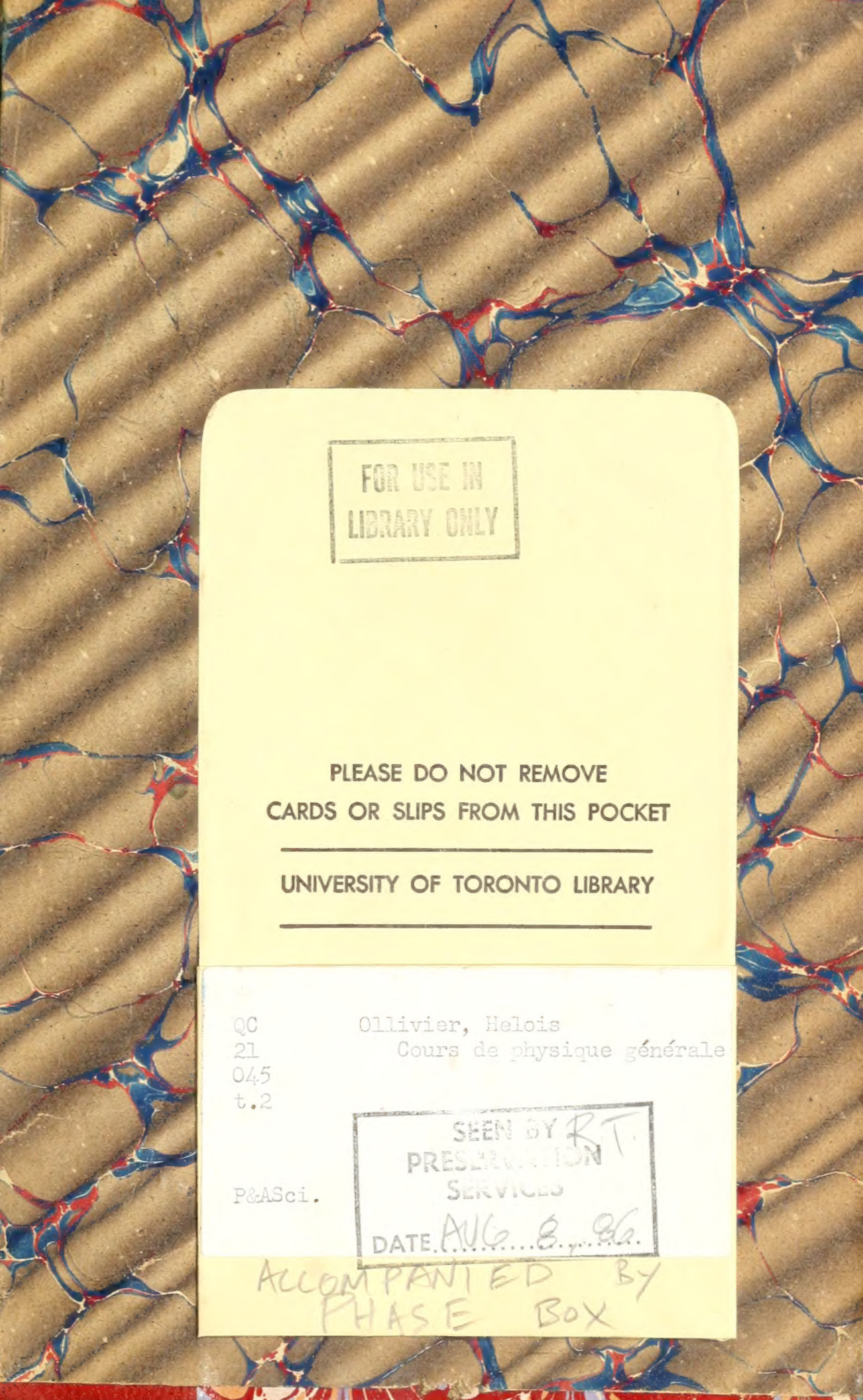
THERMODYNAMIQUE

DEUXIÈME PARTIE

L'ÉNERGIE RAYONNANTE






FOR USE IN
LIBRARY ONLY
PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET
UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY
QC
21
045
t.2
Ollivier, Helois
Cours de physique générale
P&ASci.
SEEN BY R.T.
PRESERVATION
SERVICES
DATE AUG 8 96
ACCOMPANIED BY
PHASE BOX

